

Негосударственное частное образовательное учреждение высшего образования
«Технический университет УГМК»

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



УСОЛЬЦЕВ Алексей Викторович

**ВЫДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ И
АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ СОРБЕНТАМИ ИЗ РАСТВОРОВ
ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

05.16.02 – Metallurgy of black, colored and rare metals

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель –
член-корреспондент РАН,
заслуженный деятель науки и техники РФ,
профессор, доктор технических наук
Набойченко Станислав Степанович

Екатеринбург – 2017

Оглавление	
Введение	5
Глава 1. Современное состояние процессов извлечения и концентрирования индия из технологических растворов	14
1.1. Химические свойства индия в кислых растворах.....	14
1.2. Гидрометаллургические методы выделения индия.....	20
(осадительные, экстракционные, сорбционные)	20
1.3. Сорбционные свойства полифункциональных сорбентов	30
1.4. Сорбция на природных и модифицированных алюмосиликатах	32
1.5. Выводы.....	37
Глава 2. Основные закономерности сорбции индия на.....	41
синтезированных полифункциональных смолах	41
2.1. Методология исследований и техника экспериментов	41
2.2. Влияние кислотности и соотношения жидкой	46
и твердой фаз в монокомпонентных растворах.....	46
2.3. Влияние соотношения жидкой и твердой фаз в поликомпонентных	
растворах	52
2.3.1. Двухкомпонентные системы « Me_1-Me_2 »	52
2.3.2. Трехкомпонентные системы « $Me_1-Me_2-Me_3$ ».....	56
2.4. Кинетика сорбции ионов металлов	58
2.4.1. Модельные растворы, содержащие индий, железо(III), цинк.....	58
2.4.2. Термодинамические функции при сорбции металлов.....	70
на слабокислотных катионитах	70
2.4.3. Двухкомпонентная система «индий–железо(III)»	73
2.5. ИК-спектры и электронная микроскопия.....	75
полифункциональных синтетических смол.....	75
2.6. Выводы.....	79
Глава 3. Сорбция индия на синтезированных полифункциональных смолах	
из технологических растворов	82

3.1. Сорбция в статических условиях.....	82
3.2. Сорбция в динамических условиях	86
3.3. Выводы.....	88
Глава 4. Основные закономерности сорбции индия на модифицированных алюмосиликатных реагентах	89
4.1. Сорбция в статическом режиме	89
4.1.1. Влияние кислотности и соотношения жидкой и твердой фаз в поликомпонентных растворах.....	89
4.1.2. Кинетика сорбции ионов металлов	93
4.1.3. ИК-спектры реагента «Метозоль»	109
4.2. Сорбция в динамическом режиме	111
4.3. Выводы.....	119
Глава 5. Исследование и разработка технологии селективного выделения индия из растворов цинкового производства	123
5.1. Укрупненные испытания технологии на растворах ОАО «Электроцинк»	123
5.2. Сорбция индия на «Метозоле» в динамическом режиме.....	125
5.3. Технологические расчеты, выбор и характеристика основного производственного оборудования.....	128
5.4. Математическое моделирование процесса извлечения индия.....	134
5.5. Выводы.....	148
Заключение	150
Список литературы	156
Приложение 1. ИК-спектры матрицы синтетических сорбентов, синтетического сорбента Purolite S-955 в исходном состоянии и насыщенным индием, цинком, железом	170
Приложение 2. Химический состав и карты распределения элементов в синтетическом сорбенте Purolite S-955 насыщенным индием, цинком, железом	175
Приложение 3. ИК-спектры исходного и модифицированного природного сорбента «Метозоль» насыщенным индием, цинком, железом	188

Приложение 4. Акт укрупненно-лабораторных испытаний	192
Приложение 5. Акт укрупненно-промышленных испытаний	194
Приложение 6. Расчет экономической эффективности	196

Введение

Актуальность темы исследования обусловлена высокой эффективностью использования редких металлов и, в частности, индия в современных наукоемких отраслях и технологиях (электронике, лазерной технике, подшипниковых и легкоплавких сплавах, высококачественных сталях, электромагнитных и оптических материалах, новой керамике и композитах и др.), что приводит к динамичному расширению его потребления в экономически развитых странах мира.

Оксид индия–олова (indium tin oxide), состоящий из 90% оксида индия и 10% оксида олова, применяется для создания оптически прозрачных электродов – сенсорных экранов (общая площадь 35,9 млн кв. м в 2015 г.), установленных на подавляющем большинстве современных мобильных устройств. В настоящее время в мире производится 1500 т индия в год, из которых 950 т удается получать от вторичной переработки. Производство индия распределяется по странам, %: 53 – Китай; 22 – Южная Корея; 9 – Канада и Япония. Цена индия составляет 270 \$/кг (апрель 2016 г.).

Поскольку собственные минералы индия (джалиндит, йиксунит) не имеют промышленных запасов, основными сырьевыми источниками металла являются отходы и промежуточные продукты производства цинка, и в меньшей степени, свинца и олова, содержащие 0,001–0,1 % индия. Из исходного сырья производят концентрат индия, из концентрата — черновой металл, который затем рафинируют. Исходное сырьё обрабатывают серной кислотой и переводят индий в раствор, из которого гидролитическим осаждением выделяют концентрат. Из концентрата черновой металл извлекают цементацией на цинке и алюминии. Для рафинирования используют различные методы, например зонную плавку.

Переработка низко концентрированных техногенных материалов и промежуточных продуктов определяет дальнейшее совершенствование теории и практики наукоемких технологий, требует нового подхода к созданию эффективных технологий извлечения цветных и редких металлов. Комплексная

переработка сырья и материалов в цветной металлургии имеет большое значение как с точки зрения экономики, так и в плане защиты окружающей среды.

Перспективным для извлечения и концентрирования индия из сложных по составу технологических растворов представляется селективная сорбция на синтетических полифункциональных ионитах и природных модифицированных алюмосиликатах, широко используемых, в последнее время, в различных гидрометаллургических процессах, что определяет *степень разработанности* темы выполненных исследований.

Степень разработанности темы исследования

Основным индиевым сырьем являются возгоны свинцово-цинковых производств ($\text{In} \sim 0,01 \%$), обогащенные цинком, свинцом, кадмием и другими элементами, затрудняющими извлечение индия. Схемы извлечения индия сложны и многостадийны, так как для индия, в отличие от большинства других редких металлов, нет специфических химических реакций, позволяющих отделять его от нежелательных примесей, а применяемые методы избирательного осаждения и растворения, цементации, экстракции и ионообменного выделения также не вполне селективные. Большое внимание в трудах отечественных ученых (Козлов П. А., Казанбаев Л. А., Панышин А. М., Травкин В. Ф., Мальцев Г. И. и др.) и зарубежных исследователей (Jiang J., Tomonaga H., Mottern M.L., Kondo T., Ghimbeu C.M. и др.) отводится вопросу увеличению количества и качества получаемого индия при одновременном снижении его себестоимости. Однако оптимизация существующих и разработка новых технологий получения первичного индиевого концентрата из производственных растворов цинкового передела требует дополнительного изучения условий селективного выделения индия из поликомпонентных жидких сред.

Цель работы состоит в научном обосновании, исследовании и разработке сорбционной технологии извлечения и концентрирования индия из производственных растворов цинкового передела с использованием полифункциональных органических ионитов и высокодисперсных модифицированных природных алюмосиликатов.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих **задач исследования:**

- выявление закономерностей сорбции и адсорбции ионов индия и примесей, соответственно, в фазе полифункциональных органических смол и на поверхности высокодисперсных модифицированных монтмориллонитов в зависимости от природы и концентрации металла и электролитов; величины рН и температуры растворов;
- изучение кинетики сорбции и адсорбции ионов индия; определение констант скорости реакции обмена и энергий активации;
- выполнение термодинамических расчетов энергии Гиббса и работы адсорбции; энтальпии и энтропии на основании полученных экспериментальных результатов сорбции и адсорбции;
- установление математических зависимостей показателей (Y_i) сорбции и адсорбции индия от величины основных технологических параметров (X_j) процессов для последующего их анализа и оптимизации;
- технико-экономическая оценка разработанной технологии извлечения и концентрирования индия из технологических растворов действующего производства для повышения комплексного использования сырьевой базы редких металлов.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Установлены основные физико–химические закономерности сорбции и адсорбции ионов индия, соответственно, в фазе полифункциональных смол и на поверхности высокодисперсных модифицированных монтмориллонитов:

- в интервале концентраций 4–350 г/дм³ H₂SO₄ для смол Purolite S955 и Lewatit TP 260 степень извлечения In³⁺ и Fe³⁺ составляет ≥ 95 % от исходного содержания, а Zn²⁺ и Fe²⁺ снижается с ~90 до ~1 %;
- статическая обменная емкость (COE, моль/дм³) при Ж:Т = 50 и 40 г/дм³ H₂SO₄ убывает в интервале (0,4–0,6) – (0,05–0,2) в ряду смол: Purolite S955 > Lewatit TP 260 > Lewatit TP 272 и металлов: In³⁺ > Fe³⁺ > Fe²⁺ > Zn²⁺;

– значение COE ионообменных смол возрастает с 0,1–0,6 до 0,2–0,9 моль/дм³ с увеличением равновесной концентрации элементов в растворе (0,1–0,9 г/дм³) и температуры (293–343 К), а изотермы сорбции удовлетворительно описываются уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха;

– в интервале концентраций 1–20 г/дм³ H₂SO₄ для реагента «Метозоль» степень извлечения In³⁺ и Fe³⁺ составляет ≈ 70 % от исходного содержания, а Fe³⁺ и Zn²⁺ снижается с 39–7,5 до 15–6 %;

– значение COE для реагента «Метозоль» возрастает с 0,003–0,03 до 0,009–0,09 моль/дм³ с увеличением равновесной концентрации ионов металлов в растворе с 0,001–0,8 до 0,008–1,1 моль/дм³ и температуры (293–343 К).

2. Выявлены кинетические параметры сорбции и адсорбции ионов индия на полифункциональных смолах, природных и модифицированных алюмосиликатах; рассчитаны константы скорости реакции обмена и энергий активации:

– сорбция металлов из моно- и поликомпонентных растворов удовлетворительно описывается моделями псевдопервого и псевдовторого порядка (достоверность аппроксимации $R_i^2 = 0,91–0,99$); значения константы скорости сорбции ионов металлов (к, с⁻¹) растут с 0,3–1,2 до 0,6–2,2 с увеличением температуры раствора (298–328 К); для полифункциональных смол константы скорости сорбции индия снижаются с 0,521 до 0,015 в ряду: Purolite S955 > Lewatit TP260 > Lewatit TP272.

– относительно невысокие значения изменения энергии активации при сорбции ионов индия ($-\Delta E = 6–18$ кДж/моль) свидетельствуют о преимущественно диффузионном, а не химическом механизме процесса сорбции ионов металлов.

3. Выполнены термодинамические расчеты энергии Гиббса; энтальпии и энтропии при взаимодействии ионов индия с полифункциональными смолами, исходными и модифицированными алюмосиликатами: положительные значения изменения энтальпии $\Delta H^\#$, кДж/моль: 1–10 для органических смол; 13–40 для минеральных реагентов, характеризуют эндотермический характер процесса взаимодействия; положительные значения изменения энтропии $\Delta S^\#$, Дж/моль·К: 40–100 для органических смол; 100–200 для минеральных реагентов,

соответствуют процессу разрыхления сольватных оболочек и дегидратации взаимодействующих полярных групп сорбентов и извлекаемых ионов металлов; величины изменения энергии Гиббса $-\Delta G = 10-20$ кДж/моль для органических смол и минеральных реагентов предполагают преимущественно ионообменный механизм сорбции.

4. Определены оптимальные условия и параметры процесса иммобилизации модифицированных алюмосиликатов (реагент «Метозоль») в присутствии неионогенного флокулянта («Праестол-2500») на инертном носителе (кварцевый песок) при соотношении масс 1:0,004:75 с учетом показателя порозности слоя ($\varepsilon = 0,4$) для осуществления селективной сорбции ионов индия из технологических растворов в полициклическом (10-кратном) динамическом режиме.

5. Дана математическая интерпретация процесса сорбции ионов индия на модифицированных алюмосиликатах в виде полинома второй степени:

$$Y = f(X_{1-4}) = -8,949 - 0,264X_1X_2 + 1,188X_2X_3 - 1,297X_2X_4 + 3,269X_3X_4 + 0,198X_1^2 - 0,036X_2^2 - 1,297X_3^2 - 0,005X_4^2; R^2 = 0,998,$$

где $Y \cdot 10^{-1}$, мг/г полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) по индию реагента «Метозоль»; $X_1 = V_{\text{раст}}/V_{\text{реак}}$, час⁻¹ – удельная скорость пропускания исходного раствора (0,5–5,0); концентрация индия в растворе $X_2 \cdot 10^{-1} = C_{\text{In}}$, мг/дм³ (10–150); температура $X_3 \cdot 10^{-2} = T$, К (293–333); концентрация серной кислоты в исходном растворе $X_4 \cdot 10^{-1} = C_{\text{кис}}$, г/дм³ (10–100).

Практическая значимость работы:

1. Разработаны и апробированы в лабораторном и укрупненном масштабе новые операции по комплексной переработке технологических растворов цинкового передела, позволяющие:

– производить селективное сорбционное извлечение и концентрирование индия из растворов, содержащих железо и тяжелые цветные металлы с получением первичного редкометального концентрата, пригодного для последующего получения металлического индия;

– не оказывать существенного влияния на основную технологию получения цинка; не применять дорогостоящие реагенты, сложное оборудование; не привлекать значительные капиталовложения;

– расширить сырьевую базу для получения редких металлов.

2. Установлены регрессионные зависимости определяющих показателей (Y_i) от величины параметров (X_j) операции сорбции ионов индия из сложных по составу технологических растворов для использования их при создании систем управления и автоматизации разработанной технологии получения первичного редкометального концентрата.

3. Результаты укрупненных испытаний по селективной сорбции индия на полифункциональных смолах и высокодисперсных модифицированных природных алюмосиликатах из технологических растворов цинкового передела использованы в проектных решениях по модернизации технологии производства цинка на ОАО “Электроцинк” и при разработке технологического регламента получения первичного редкометального концентрата, обеспечив решение важной народно-хозяйственной задачи, с ожидаемым экономическим эффектом ~ 4,3 млн. руб/год.

4. Полученные теоретические и экспериментальные результаты работы могут быть использованы в учебном процессе при подготовке технических специалистов, при написании учебников и учебных пособий, в справочных изданиях по металлургии цветных и редких металлов.

Методология и методы диссертационного исследования
Методологической основой исследования являются закон действующих масс; модели сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха; кинетические модели псевдопервого и псевдовторого порядка; термодинамические характеристики устойчивости системы в теории активированного комплекса (ТАК).

Работы выполнены в лабораторном и укрупненном масштабах. Используются методы математического планирования эксперимента и физического моделирования, компьютерные программы обработки экспериментальных данных, в т.ч. системное моделирование исследований – от

лабораторного до укрупненного масштаба. Разработаны и освоены уникальные лабораторные и укрупненные установки для изучения сорбционных, адсорбционных, коагуляционных, седиментационных и гидрометаллургических процессов.

Применены аттестованные современные физико–химические методы: просвечивающая электронная микроскопия (микроскоп “SUPRA 50 VP” с приставкой для микроанализа “Oxford Inca”), атомно-абсорбционный анализ (“AA-7000”, Shimadzu), ИК-спектрометрия (“Nicolet 6700”).

Положения, выносимые на защиту:

- закономерности сорбции и адсорбции ионов индия как на полифункциональных смолах, так и на поверхности высокодисперсных модифицированных монтмориллонитов в зависимости от состава и температуры электролитов;

- кинетические параметры, энергии активации и термодинамические расчеты изменения энергии Гиббса и работы адсорбции, энтальпии и энтропии в процессах взаимодействия ионов индия с синтезированными и природными сорбентами;

- математическая интерпретация процесса сорбции ионов редкого металла на модифицированном алюмосиликате «Метозоль»;

- результаты лабораторных и укрупненных испытаний сорбционного процесса селективного выделения индия из промышленных растворов цинкового передела на полифункциональных смолах и высокодисперсных модифицированных алюмосиликатах;

- аппаратурно-технологическая схема селективного извлечения индия из кислых растворов цинкового производства.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов научных исследований, выводов и рекомендаций подтверждает сходимость результатов прикладных и теоретических исследований, воспроизводимость результатов анализов, проведенных различными физическими и физико-химическими методами.

Результаты, полученные при исследовании модельных систем, подтверждены в ходе укрупненных экспериментов на ОАО «Электроцинк».

Апробация работы: положения и результаты работы доложены и обсуждены на Международных и Всероссийских научно-практических конференциях: Третья молодежная научно-практическая конференция «Инновационный потенциал молодежи – вклад в развитие ОАО «Уралэлектромедь» (Верхняя Пышма, 2010); Международная научно-практическая конференция «Создание высокоэффективных производств на предприятиях горно-металлургического комплекса» (Екатеринбург, 2013); Конгресс с международным участием и элементами школы молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Техноген – 2014. (Екатеринбург, 2014); Научно-практическая конференция с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург, 2015).

Личный вклад соискателя: научно-теоретическое обоснование, формирование цели и направлений, постановка и непосредственное участие в проведении исследований и полупромышленных испытаний, анализе и обобщении полученных данных, в подготовке научных публикаций, технико-экономической оценке эффективности предложенной технологии.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК, 1 коллективная монография и 4 тезиса докладов на всероссийских и международных конференциях; подана 1 заявка на патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 157 страницах машинописного текста, включает 41 рисунков, 54 таблиц и состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 141 источников отечественных и зарубежных авторов и 3 приложений.

Автор выражает благодарность и глубокую признательность профессору Свиридову В.В., профессору Набойченко С.С. и коллективам Исследовательского центра АО «Уралэлектромедь», кафедры металлургии цветных металлов УрФУ, оказавшим существенную помощь при выполнении исследовательских работ, обсуждению полученных результатов при подготовке написания работы.

Глава 1. Современное состояние процессов извлечения и концентрирования индия из технологических растворов

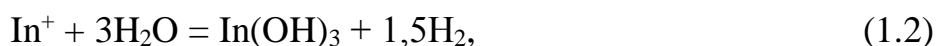
1.1. Химические свойства индия в кислых растворах

Во внешнем валентном слое атома индия In (№ 49) имеются три электрона $5s^25p^1$: два спаренных на $5s$ -орбитали и один на $5p$ -орбитали. Они определяют общую валентность, равную трем, что соответствует полной отдаче трехвалентных электронов – In^{3+} . Кроме основной валентности, равной трем, можно ожидать проявления у индия валентности, равной единице: поскольку неспаренный $5p$ -электрон связан с ядром значительно менее прочно, чем спаренные $5s$ -электроны при потере атомом индия в определенных условиях только одного валентного $5p$ -электрона с образованием однозарядного иона индия In^+ .

Как правило, соединения низшей валентности неустойчивы и в электролите протекают процессы перехода ионов в устойчивое состояние по реакциям: – диспропорционирования (спонтанное «самоокисление–самовосстановление»):



– окисления молекулами воды раствора с выделением атомарного водорода:



– взаимодействия с другими компонентами электролита:



Итак, устойчивым в водных растворах является индий трехвалентный.

При контакте металлического индия с растворами солей трехвалентного

индия (при катодном осаждении и анодном растворении) в растворе генерируются интермедиаты–ионы индия низшей валентности, как правило In^+ [1–3]. Вопрос о состоянии окисления индия в соединениях с «формальной» валентностью In^{2+} является дискуссионным. Соединения двухвалентного индия рассматриваются как комплексные соединения одно– и трехвалентного индия [4–6] или как симметрично построенные димерные молекулы со связью “металл–металл” [7,8].

По существу подобные соединения индия можно рассматривать как соединения трехвалентного индия, которые из–за наличия связи «In – In» характеризуются не вполне типичными свойствами, в частности, способностью к реакции диспропорционирования. Это взаимодействие представляет собой результат смещения электронной пары, связывающей два атома индия, к одному из атомов индия под действием того или иного реагента, т.е. как процесс замещения одного лиганда другим.

Высокоокисленная форма существования индия – In(III) является чрезвычайно устойчивой в жидком и твердом состояниях, а для ее изменения необходимы специальные меры восстанавливающей направленности. Самопроизвольного перехода индия (III) в другое ионное состояние при обычных бестоковых химических реакциях не наблюдается. При взаимодействии иона индия (III) с лигандами, обладающими сильными восстановительными свойствами, изменения степени его окисления также не происходит [9].

В соединениях индия (III) координационные числа (к.ч.) отличаются большим разнообразием; встречаются нейтральные, анионные и катионные комплексы индия с к.ч. 3,4,5 и 6 [10,11]. Для иона In^{3+} наиболее характерно значение к.ч. равное 6 или 4 [12–16]. Следует ожидать, что индий способен проявлять также к.ч. равное 5 [17–19]. Методом ЯМР установлено, что в комплексах как индия, так и галлия, встречаются σ – и π –связи [20]. Обнаружено влияние природы лиганда на к.ч. индия в образующихся соединениях и показано, что к.ч. равное 6 реализуется в случае электроотрицательных лигандов при σ –связывании, а при наличии лигандов, способных образовывать π –связи с атомом

металла, значение к.ч. понижается до 4 [21]. Поляризуемость, размер и способность лиганда к образованию π -связей, очевидно, играет важную роль в реализации того или иного координационного числа центрального иона.

Значения к.ч., равные 3, редки, за исключением газовой фазы, где соединения, типа InHal_3 ($\text{Hal} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) можно считать мономерными, плоскостными структурами, да и другие аддукты имеют тригональную симметрию [9]. Структуры твердых веществ состава InHal_3 , InMe_3 , InPh_3 и многое другие показывают тенденцию индия повышать свое к.ч. выше 3, за счет димеризации и образования различных аддуктов, поскольку подобное состояние значительно устойчивее и энергетически выгоднее.

Достоверных сведений о катионных комплексах индия со стехиометрией, соответствующей к.ч. 5, не имеется. Существует серия нейтральных аддуктов галогенидов индия с различными основными лигандами, отнесенных к типу $\text{InHal}_3\text{Lig}_2$, являющихся мономерными в твердом состоянии с тригональной бипирамидальной симметрией, обусловленной простым отталкиванием ионной пары.

Имеются сообщения о пятикоординационных анионных соединениях галогенидов; подобный комплексный анион, вероятно, имеет прямоугольную пирамидальную структуру. Следует отметить, что энергетические различия между тригонально- и тетрагонально-пирамидальной структурами малы и воздействие окружения вызывает образование той или иной формы.

О расширении координационного числа сверх шести в соединениях индия говорить преждевременно. Известны соединения, стереохимия которых соответствует $[\text{InCl}_7]^{4-}$ и $[\text{InBr}_7]^{4-}$, но более вероятно, что это соединение, типа $[\text{InHal}_6]^{3-}$, с дополнительным галогеном в решетке.

Есть свидетельства, что в некоторых соединениях индия к.ч. способно достигать семь и более. Так, например, семикоординационным считается соединение, образующееся при взаимодействии хлорида индия (III) в метаноле с 2,6-бис-(ацетилоксим)-пиридином [22], а существование комплексов с к.ч. семь

и выше предполагается при координации индия с этилендиаминтетраацетатным лигандом и роданид–ионом в водной среде [23].

Напротив, соединения индия с к.ч., равными 4 и 6, многообразны. В группе катионных, анионных или нейтральных образцов соединений, с приписываемым к.ч. 4 на основании стехиометрии и стерических эффектов, значение координационного числа 4 также проявляется, в основном, с “мягкими” лигандами, которые могут образовывать как σ –, так и π –связи с металлом, а электроотрицательные (“жесткие”) лиганды, преимущественно, дают σ –связанные шестикоординированные комплексы. Детальных расчетов параметров энергии связи в комплексах индия нет, но определенный ковалентный характер связи следует ожидать. Различие поведения «жестких–мягких» лигандов в четверной и шестерной координации подразумевает ковалентную модель связи. Численные координационные различия сказываются и на стереохимии комплексов: соединения с к.ч. 6 обычно дают октаэдрическую симметрию разной степени регулярности и искаженности, а комплексы с к.ч. 4 – тетраэдрическую, нарушение симметрии, которой зависит от характера лигандов [10].

Таким образом, атом индия имеет десять $4d$ –, два $5s$ – и один $5p$ –электрон. Из них $5s^2$ и $5p^1$ – валентные орбитали и в большинстве соединений ионы индия (III) находятся в состоянии sp^3 – и чаще – sp^3d^2 –гибридизации, а ионы индия (I) – в состоянии sp –гибридизации, поэтому координационные числа индия преимущественно равны 4 и 6.

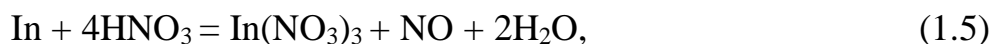
По тенденции к комплексообразованию с индием (III) электронодонорные атомы образуют ряд: $O > N > S$ [24]. В действительности, реализующиеся координационные возможности ионов индия с электронодонорными атомами или их группами зависят от типа растворителя и кислотности среды, природы и взаимовлияющих свойств лигандов и их концентрации. Для менее электроположительных ионов In^{3+} и Tl^{3+} , в сравнении с Al^{3+} и Ga^{3+} , характерно наличие ковалентных связей и образование комплексов с поляризующими лигандами [25].

Оценка относительной акцепторной способности катиона In^{3+} , определенная с использованием полярографических данных [26], свидетельствует, что в исследованных органических растворителях (нитрометан, ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид) она равняется $\alpha_{\text{ac}} = 2,3$, что гораздо больше чем для ряда двухвалентных ионов (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+}), имеющих значение 0,7; 1,4; 1,6 и 2,0 соответственно.

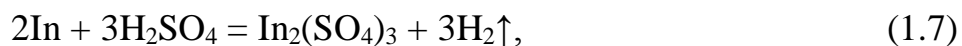
Одним из факторов, определяющих повышенную комплексообразующую способность In^{3+} , является его более высокий заряд, в сравнении с типичными сопутствующими ионами (Cd^{2+} , Zn^{2+}), встречающимися в технологической практике.

Величины констант устойчивости комплексов индия (III) и цинка (II) связывает соотношение $\lg\beta_{\text{In}} = (1,37 \pm 0,02) \cdot \lg\beta_{\text{Zn}} + (1,47 \pm 0,18)$, где $\lg\beta_{\text{In}} = 1,90\text{--}28,45$; $\lg\beta_{\text{Zn}} = 0,20\text{--}18,67$ [27]. В качестве простых и полидентантных лигандов взяты: бромид, хлорид, сульфат, роданид, формиат, ацетат, пропионат, ацетилацетонат, оксалат, антранилдиацетат, 8-оксихинолинат, оксиэтилиминодиацетат, нитрилотриацетат, оксиэтилендиаминтриацетат, этилендиаминтетра-ацетат, диэтилентриаминпентаацетат и диаминоциклогексантираацетат. Предсказательные возможности эмпирических соотношений полезны для оценки координационной способности индия [28].

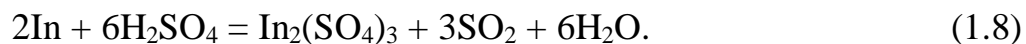
Исходя из химических свойств, индий в природных соединениях является трехвалентным катионом. На воздухе при нормальных условиях металлический индий не окисляется. Растворение его в соляной кислоте сопровождается выделением водорода. При взаимодействии с разбавленной азотной кислотой одновременно протекают следующие реакции [29]:



Разбавленная хлорная кислота растворяет индий с выделением водорода и образованием перхлората индия. При нагревании индий очень медленно корродирует в плавиковой кислоте. При взаимодействии на холоду с концентрированной серной кислотой реакция происходит с выделением водорода:

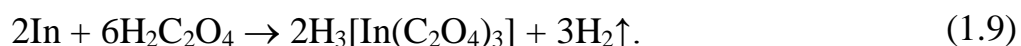


а при нагревании с получением сернистого ангидрида:



Калориметрические измерения позволили определить энтальпию растворения индия: $\text{In} + 3\text{HCl}\cdot aq = \text{InCl}_3\cdot aq + 1,5\text{H}_2\uparrow$, которая для бесконечно разбавленного раствора соляной кислоты составила – $\Delta H = 106,8 \pm 4,0$ кДж/моль [30].

Согласно [28], индий не реагирует с уксусной кислотой, а в более сильной щавелевой кислоте растворение происходит по схеме:



Индий достаточно хорошо растворим во многих органических кислотах и степень коррозии для муравьиной, уксусной, лимонной кислот соответствует значениям, которые получены для соляной и серной кислот. Меньшему воздействию индий подвержен в растворах таких оксикислот, как молочная и янтарная, где скорость коррозии ниже, чем в кислотах жирного ряда [31].

В отличие от минеральных кислот, концентрация органических кислот на поведение индия оказывает незначительное влияние. Кипящая вода и едкие щелочи на компактный металлический индий не воздействуют, а при нахождении в диспергированном состоянии (это губка или порошок) в присутствии кислорода воздуха наблюдается медленная реакция с водой и образование гидроксида.

С хлором и бромом индий реагирует при комнатной температуре, с йодом – при нагревании, а с азотом и водородом не взаимодействует.

Нормальный потенциал индия $E^0 = -0,342$ В характеризует термодинамическую возможность растворения и восстановления ($\text{In}^0 - 3\bar{e} = \text{In}^{3+}$); ему соответствует свободная энергия иона In^{3+} , равная $-99,2$ кДж/моль. В общем электрохимическом ряду напряжений индий располагается между оловом и кадмием, что предопределяет возможность его цементации более электроотрицательными металлами, такими как цинк или алюминий, причем выделяется он после никеля и перед кадмием. Это свойство широко используется в технологических целях.

Для ряда ионов и молекул, участвующих в реакциях осаждения и растворения соединений индия (III) в сернокислых растворах, проведен расчет значений энергий Гиббса (табл.1.1) [32].

Таблица 1.1 – Значения ΔG_f^0 индивидуальных веществ индия (кДж/моль)

Вещество	$-\Delta G_f^0_{373}$	Вещество	$-\Delta G_f^0_{373}$	Вещество	$-\Delta G_f^0_{373}$
In^{3+}	94,39	$\text{In}(\text{OH})_3$	748,01	In_2O_3	800,68
$[\text{InOH}]^{2+}$	305,15	$[\text{In}(\text{OH})_4]^-$	877,94	$[\text{In}(\text{SO}_4)]^+$	833,64
$[\text{In}(\text{OH})_2]^+$	506,35	InOOH	514,84	$[\text{In}(\text{SO}_4)_2]^-$	1565,98
$[\text{In}(\text{OH})_3]^0$	703,62	InOOH^*	539,73	$[\text{In}(\text{SO}_4)_3]^{3-*}$	2301,2

На основании расчета по предложенному эмпирическому уравнению, связывающему атомную массу, заряд иона и унивалентный радиус [33], абсолютная энтропия иона индия (III) в водном растворе при принятом одновалентном радиусе 1,04 Å составляет –78,5 э.е. Энергия ионизации индия равна 0,01 эВ [34].

1.2. Гидрометаллургические методы выделения индия (осадительные, экстракционные, сорбционные)

К гидрометаллургическим методам извлечения, очистки и разделения редких металлов относятся технологии: осадительные, экстракционные, сорбционные, мембранные.

Осадительные способы основаны на переводе в состав малорастворимого соединения одного из разделяемых компонентов из технологических растворов с последующей фильтрацией или флотацией дисперсной фазы. Например, фосфорорганические комплексоны [35–38] образуют малорастворимые соединения с металлами III группы. Изучение механизма взаимодействия комплексонов с металлами показало, что реакция протекает с участием

метилфосфоновых групп ($-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2$), а полнота осаждения индия определяется, в основном, количеством этих групп в элементарном звене комплексона [39, 40]. Наибольшей способностью образовывать малорастворимые соединения с катионами индия в кислых средах обладают комплексоны с α -аминометиленфосфоновыми группировками. Наличие в молекуле комплексона, наряду с фосфоновыми, оксигрупп ($-\text{OH}$) приводит к снижению осадительных свойств реагента, вследствие образования им с легкогидролизуемыми элементами высокопрочных водорастворимых комплексных соединений. По мере увеличения концентрации серной кислоты в растворе связывание металлов в малорастворимые соединения уменьшается вследствие подавления диссоциации функциональных групп комплексонов [41, 42].

Известны комплексообразующие свойства поли- и метафосфатов по отношению к металлам III группы: при действии стехиометрических количеств пирофосфатов на растворы солей индия в зависимости от pH образуются кислые пирофосфаты $\text{InHP}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} \leq 1$) или средняя соль $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} \sim 2,5$) [43]. При добавлении избытка щелочного пирофосфата образуются двойные пирофосфаты $\text{MeInP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, растворяющиеся в избытке осадителя [44]. Полученные анионные комплексы индия при взаимодействии с катионными поверхностно-активными веществами (ПАВ) на основе четвертичных аммониевых или пиридиниевых оснований [45] образуют малорастворимые высокомолекулярные полиядерные гидрофобные соединения (сублаты), которые можно выделить из объема раствора фильтрацией или флотацией [46–50]. Напрямую можно осадить индий (более 95%) триполифосфатом натрия в форме $\text{NaIn}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, например при pH 2,6; с молярным соотношением $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} : \text{In} = 0,91$ в течение 1,5 часов [51].

В последнее время осаждение индия из растворов для получения пленок на подложке широко используется в практике изготовления сенсорных экранов.

Для формирования тонких пленок из оксида индия–олова (ИТО) на стеклянной подложке из раствора, содержащего нитрат индия и оксалат олова, химическим методом осаждали металлы с использованием органических

компонентов – 2,4-пентандиона и этиленгликоля. Отношение Sn / In варьировали от 0 до 14% мол. Растворы наносили на свободную от щелочи стеклянную подложку с использованием процесса спин-покрытия. Затем, стекло с покрытием обжигали в воздухе, чтобы термически разложить органическую компоненту и уплотнить покрытие [52]. Для получения однородных текстурированных тонких пленок индий–олово необходимо подобрать оптимальные кинетические и термодинамические условия химического осаждения, позволяющие реализовать единый гетерогенный механизм образования зерен. В этом случае микроструктура пленок состоит из столбчатых зерен с преимущественной ориентацией, что было подтверждено методами дифракции рентгеновских лучей и сканирующей электронной микроскопией [53].

Пленки беспримесного оксида индия (In_2O_3) осаждали на кремниевые подложки посредством оригинальной технологии распыления химических паров (спрей CVD) с использованием смеси этанол и хлорида индия (III). Продолжительность стадии формирования пленочного покрытия возросла, так как температура осаждения снизилась до 253°C [54]. Получены пористые пленки оксида индия (In_2O_3) с использованием метода электростатического осаждения распылением (ESD). Пленки осаждались на подложки из оксида алюминия с платиновым покрытием с использованием в качестве исходного раствора хлорида индия в этаноле и уксусной кислоте. Структура нанокристаллических пленок In_2O_3 соответствует кубической фазе [55].

Непрерывные пленки оксида индия и олова (ITO) были получены путем формирования слоистой структуры из чередующихся комплексов индия и олова и слоев наночастиц ITO на подложке осаждением из раствора и последующей термической трансформации исходных пленок в ITO. Образование плотного слоя ITO на поверхности пленок ITO достигнуто при разложении 3,4-дигидроксibenзоат эфирных комплексов индия и олова, которые становятся более кристаллическими при понижении атмосферного давления и контролируемой скорости нагрева [56].

Тонкие пленки сульфида индия были нанесены на покрытие из оксида индий–олово на стеклянной подложке методом электрохимического осаждения из водного раствора, содержащего $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. По природе выращенные пленки были аморфными или нанокристаллическими, а после отжига стали поликристаллическими In_2S_3 [57]. Тонкие пленки сульфида индия были выращены методом фотохимического осаждения из водного раствора с помощью УФ-облучения. Анализом дифракции рентгеновских лучей подтвержден как первоначальный аморфный характер осажденной пленки InS , содержащей кислород в качестве элемента-примеси, так и фазовый переход в кристаллическую форму In_2S_3 после отжига при 500°C [58].

Кристаллическое состояние тонких пленок сульфида индия, полученных химическим осаждением в ванне на различных подложках, сильно зависит от параметров осаждения (продолжительности, pH раствора и концентрации тиацетамида), а также последующего отжига. Показано, что $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ в тонких пленках, выращенных на стеклянной подложке за 60 мин и отожженных в атмосфере азота при 400°C в течение 1 час, хорошо кристаллизуется в соответствии с кубической структурой, имеют хорошую однородность и степень кристалличности [59].

Нанопроволоки (NWs) InGaN были выращены на кремнии с помощью плазмы при 700°C с использованием Au-катализатора и химических паров реактора разложения. При низком давлении паров индия (~ 16 мПа) выращены только изогнутые GaN (NWs), содержащие примеси индия. При увеличении давления паров индия (~ 53 мПа) получены менее изогнутые проволоки InGaN [60].

Осадительный вариант выделения компонентов из растворов характеризуется невысокой степенью разделения или очистки металлов, увеличивая суммарный коэффициент разделения на последующих перекристаллизационных операциях, одновременно повышая общую нагрузку на технологию многочисленными промежуточными продуктами, возвращаемыми в оборот на переработку.

Экстракционные технологии широко используются в схемах извлечения и разделения металлов, в том числе близких по свойствам. К несомненным достоинствам этого способа можно отнести высокую скорость поглощения, возможность автоматического управления процессом, наличие синтезированных органических реагентов, селективных к извлекаемым компонентам или разделяемым металлам при экстракции из водных растворов, по сравнению с другими известными альтернативными методами. Экстракционные схемы характеризуются, в большинстве случаев, достаточно высокими коэффициентами распределения и разделения металлов в водных растворах, обеспечивая существующий уровень чистоты металлов.

Индий (III) экстрагировали из раствора азотной кислоты с помощью ди(2-этилгексил) фосфорной кислоты (D2EHPA) в керосине. Значения коэффициента распределения при извлечении индия между органической фазой и водным раствором возрастают ($D_{in} = 10^{-4} - 10^{-1}$), когда показатель pH водного раствора (0,55–0,85) и/или концентрация органической фазы экстрагента ($10^{-4} - 10^{-2}$ кмоль/м³) увеличиваются [61]. Для разделения и концентрирования индия экстракцией при рекуперации отработанных покрытий сенсорных экранов (ITO) разработана технологическая схема: растворение ITO в 1 М H₂SO₄; совместное извлечение индия и олова из сульфатного раствора с помощью D2EHPA; реэкстракция индия раствором 1,5 М HCl. В результате получен солянокислый раствор, содержащий 12,2 г/дм³ индия [62].

При экстракционном выделении и разделении индия и галлия из сульфатных кислых растворов оптимально стехиометрическое количество реагента D2EHPA в керосине или бензине. При росте pH в интервале pH 0,2–1,4 извлечение индия снижается с 95 до 5%, а коэффициент разделения увеличивается [63].

Для выделения индия из сульфатных растворов и разделения его с железом использовали D2EHPA в изопарафине. При температуре 25°C и соотношении фаз О:В = 1:1 за 3 стадии получен водный экстракт с высокой концентрацией индия, практически без железа: извлечение индия составило ~90%, а железа ~3% [64].

Из растворов выщелачивания состава, г/дм³: 32,0 Zn; 2,6 Cd; 0,114 In; 3,1 As; 0,32 Cu; 1,2 Bi; 5,3 Fe_{общ}; 5,0 Fe(II); pH 1,5–2, индий на 96% экстрагировали в три стадии противотоком 20% раствором D2ЭНРА в керосине. Висмут из органической фазы реэкстрагировали 1 М H₂SO₄, а затем подкисленным раствором NaCl, индий – 6 М HCl с последующей цементацией на алюминиевой пластине в виде губчатого продукта [65, 66].

Предложено выделение металлов методом твердофазной экстракции (SPE) с использованием термочувствительного полимера N-изопропилакриламид (NIPA). Ионы индия (III) в водном растворе образуют комплексы с экстрагентом (н-октил фосфат), которые затем адсорбируются на NIPA и осаждаются, благодаря гидрофобному взаимодействию при температуре, превышающей критическую для раствора. При pH~2,0 до 90% In(III) было извлечено из электролита, содержащего цинк(II) [67, 68].

Наряду с фосфорной кислотой (D2ЭНРА), для извлечения индия из сернокислых растворов применяют фосфовую (Ionquest 801), фосфиновую (Cyanex 272) и дитиофосфиновую (Cyanex 301) кислоты как экстрагенты. Реагент Cyanex 301 оказался менее эффективным, чем D2ЭНРА и Ionquest 801: его селективность по отношению к In (III) была низкой, в то время, как D2ЭНРА и Ionquest 801 при pH ~ 0,5 вообще не извлекали Zn (II) [69].

Из нитратных растворов извлекали In(III) тремя видами кислотных фосфорорганических соединений: D2ЭНРА; 2-этилгексил-2-этилгексилфосфониевая кислота (ЕНЭНРА); ди (2,4,4'-триметилпентил) фосфиновой кислоты (DTMPPA) в толуоле при 303 К. Металл по отношению к реагентам экстрагировался в соотношении 1 : (3–6). Константы равновесия были следующими: $1,6 \cdot 10^3$, $1,4 \cdot 10^2$ и $2,6 \cdot 10^{-1}$ для D2ЭНРА, ЕНЭНРА и DTMPPA, соответственно [70].

Индий(III) и галлий(III) из солянокислых растворов экстрагируются бис (2,4,4'-триметилпентил) фосфиновой кислотой (Cyanex 272) в виде соединений In(OH)R₂, Ga(OH)R₂ и H+GaCl₄·2R. Определение емкости экстрагента показало,

что он может содержать индий(III) и галлий(III) до одной пятнадцатой и одной двадцатой, соответственно, от молярной концентрации Cyanex 272 [71].

Для извлечения индия(III) из кислых водных растворов травления полупроводниковой и оптоэлектронной промышленности использовали экстракцию сверхкритическим диоксидом углерода ($scCO_2$) в сочетании с различными типами хелатных агентов, в том числе: –дикетон (AcAcH), фторированный –дикетон (TTAH), тиопиридин (Pysh) и пиперидинилдитиокарбаминовая кислота (NCS_2H). Эффективность экстракции уменьшалась в ряду: NCS_2H , $PySH > TTAN$, AcAcH. Оптимальные значения pH и молярного отношения хелатирующий агент/индий, находиться в диапазоне 2,0–3,0 и 10:1, соответственно [72]. Сверхкритический диоксид углерода в присутствии хелатов (фторированный –дикетон; 2,2-диметил-6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-3,5-октандион) при экстракции индия в статических условиях (температура 80°C; давление 20,7 МПа) и последующем динамическом режиме (продолжительность 15 мин) обеспечил извлечение металла на 90,8%, а при $n = 6$, практически полностью [73].

При выщелачивании индия соляной кислотой из скрапа оксида индий–олово (ITOS) показано, что при механической активации в течение 15 и 30 мин, кажущаяся энергия активации снизилась с 90,6 кДж/моль до 70,3 и 53,0 кДж/моль соответственно. Порядок реакции при извлечении индия из исходного ITOS и измельчаемого в течение 15 и 30 мин равнялся 2,30; 1,44 и 1,31, соответственно [74].

При рекуперации индия после разрушения кристаллической структуры оксида индий–олово (ITO) используют аминокарбоксильные хелаты, способные образовывать устойчивые комплексы с металлом. Суммарное время обработки сократилось с 24 до 6 час, когда стекловидную массу ITO одновременно измельчают и промывают раствором хелатов. Извлечение индия возрастает в кислой области $pH \sim 3$ и при увеличении температуры до $t \geq 120^\circ C$ [75].

Отходы травления производства жидкокристаллических дисплеев обрабатывали гидроксидом натрия для удаления алюминия и молибдена. Из

полученного кека в диапазоне кислотности 0,1–0,5 моль/дм³ (H⁺) эффективно экстрагировали индий (90,0–99,4%) реагентом PC88A (моно-2-этилгексил эфир 2-этилгексил фосфоновой кислоты). Наряду с индием, PC88A извлекает из солянокислых растворов Sn, Mo и Fe, но индий можно селективно удалить из органической фазы при регенерации раствором ~1 моль/дм³ кислоты (HCl, HNO₃, H₂SO₄). Полученный реэкстракт содержит ~99,5% In по отношению к Fe [76].

Из хлоридных сред In(III), Ga(III), Zn(II) извлекали смесью сек-октил-фенокси уксусной кислоты (CA12, H₂A₂) и первичного амина N1923 (R₁R₂CHNH₂). По сравнению с одним экстрагентом N1923, не могут быть получены более высокие коэффициенты разделения при наибольших концентрациях N1923 в системе «CA12 + N1923». Отмечено, что, когда доля N1923 в смеси экстрагентов составляет 0,6, селективность между Ga³⁺/In³⁺ и Zn²⁺ значительно усиливается, особенно между In³⁺ и Zn²⁺ ($\beta = D_M/D_N = 1330$) [77].

Как правило, в практической гидрометаллургии для извлечения, разделения и очистки металлов используется не более двух десятков наименований органических экстрагентов. Причиной ограниченного использования этих реагентов является иногда достаточно высокая растворимость в водных технологических растворах как самого экстрагента, так и компонентов органической фазы, которыми являются различные разбавители и определенные гомогенизаторы. И это, конечно, значительно «опускает» уровень и возможности технического осуществления. Большинство зарубежных предприятий идут на частичное удорожание технологии, устанавливая на линии переработки рафинатов сорбционные колонны, заполненные специально подобранными активированными углями для улавливания растворенной органики. Другой недостаток, сдерживающий применение экстракции, - ее пожароопасность, и это также требует затрат на соответствующее оборудование и средства пожаротушения.

Сорбционная технология является ближайшим аналогом экстракционной, и последние годы характеризуются существенным ростом числа публикаций и внимания к этим процессам. Ряд ведущих зарубежных фирм заметно

продвинулись в синтезе селективных ионитов, характеризующихся повышенной механической прочностью и устойчивостью к химической деструкции. Основой сорбентов являются полимерные матрицы различной пористости – от гелевых до изопористых и гетеропористых, причем важно, что разработаны приемы регулирования общей поверхности ионитов, среднего размера пор и внутреннего пространственного строения матрицы. Гранулы ионитов с направленной пористостью позволяют использовать их в процессах переработки технологических растворов при повышенных температурах, но особенно они перспективны для извлечения металлов непосредственно из пульп после выщелачивания. В сравнении с экстракционными процессами ионообменники, обычно, менее селективны.

Карбоксильные смолы, с метилен прошитыми сферами, являются селективными по отношению к In(III) в присутствии в растворе Fe (III), Ga (III), и Zn (II), при pH около 3,0. Связывание смолы с другими катионами является функцией ионизации карбоксильной группы и ассоциации с постоянной ацетатной группы, в то время, как селективность к In(III) может быть повышена за счет вклада единиц циклической структуры каликс-сферами. Хотя поверхностная реактивная сорбция индия путем ионного обмена была быстрее, извлечение определяется перераспределением от внешней поверхности смолы к внутренней структуре матрицы и равновесие достигается в течение 4 часов [78]. При извлечении из растворов In(III) на карбоксильной смоле D155 величина сорбции составила 279 мг/г при температуре 298K и значении pH ~5,0. Термодинамические показатели процесса свидетельствуют о его самопроизвольном ($\Delta G < 0$) и эндотермическом ($\Delta H > 0$) характере. Элюентом служил раствор 0,5 моль/дм³ HCl [79].

Модифицированная смола (MSIR) приготовлена импрегнированием в сополимер стирол-дивинилбензола (HZ818) сек-октилфенокси уксусной кислоты (CA-12) после нитрования бензольных колец, присутствующих в этой структуре. Оптимальные значения сорбции In(III) из солянокислых растворов, увеличивающиеся с ростом температуры, выявлены при pH 3,0. Изотермы

адсорбции соответствуют модели Ленгмюра, а кинетика процесса описывается уравнением второго порядка [80].

Для хелатных смол, содержащих группы иминодиуксусной кислоты (SR-5), при извлечении индия выявлена селективность по отношению к железу: величина сорбции металлов составила 40 и 5%, соответственно [81].

Сорбировали (ммоль/г) индий (0,29–0,32), платину (0,19–0,21), олово (0,12–0,13) и алюминий (0,02–0,03), из растворов выщелачивания (1 М HCl) Pt-катализаторов на анионитах, содержащих четвертичные аммониевые группы. Индий селективно элюировали 0,1 моль/дм³ ЭДТА на 99% [82].

Индий(III) при pH 3,5–4,0 адсорбируют ($\geq 96\%$) на наночастицах TiO₂ из водных растворов; десорбцию ($\geq 99\%$) проводят при pH $\leq 1,5$. Адсорбционное равновесие хорошо описывается изотермой модели Ленгмюра с монослойной адсорбционной емкости 4566 мкг/г (25°C) [83].

Показана принципиальная возможность использования отходов переработки кофейных зерен для адсорбции индия из растворов [84].

Итак, сорбционные технологии с применением традиционных монофункциональных катионитов не могут быть рекомендованы в схемах рудной переработки. Это обусловлено тем, что сопутствующие металлы-примеси, такие как медь, цинк, свинец, марганец и т.п., даже при низких концентрациях примесей ($\sim 0,002$ г/дм³) после предварительной очистки, блокируют поровые каналы доступа к функциональным группам, затрудняя диффузию катионов сорбируемого металла. Очевидно, что этот недостаток присущ конкретным системам, связанным с очисткой от катионов тяжелых металлов. С другой стороны, имеется много примеров, когда технология сорбции чрезвычайно эффективна при извлечении, очистке и разделении ионов металлов или их комплексов (извлечение урана, золота, молибдена, вольфрама, рения, платины и платиноидов, других редких металлов).

1.3. Сорбционные свойства полифункциональных сорбентов

Существует технология, позволяющая вводить импрегнированием наноструктурный носитель органического экстрагента в изопористую полимерную матрицу. Органический реагент вводится в изопористый стиролдивинилбензольный каркас в процессе полимеризации с образованием регулируемой внутренней и, главное, изопористой структуры, препятствующей вымыванию экстрагента из носителя при контакте с растворами. В частности, импрегнантами служили трибутилфосфат, ди-2-этилгексилфосфорная кислота (D2EHPA), диалкилфосфиновые кислоты, изододецилфосфетановая кислота.

Показано селективное извлечение In^{3+} из кислых сульфатных растворов с Ga^{3+} и Zn^{2+} с использованием смолы (SIR)., полученной пропитыванием синтетического адсорбента на основе сополимера метакриловой эфира бис (4-циклогексил-циклогексил) фосфористой кислотой (D4DCHPA) в толуоле. Селективность SIR снижается в ряду $\text{In}^{3+} > \text{Ga}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$; максимальная величина адсорбции составила 0,22, 0,22, и 0,14 ммоль /г, соответственно [85].

Для смолы Амберлит XAD-7, модифицированной D2EHPA, при pH 2,17 сорбционная емкость по In(III) и Ga(III) выше, чем для коммерческой «Lewatit OC-1026» [86]. Смола P507, содержащая моно (2-этилгексил) сложный эфир 2-этилгексил фосфорной кислоты – реагент P507, сначала извлекает In(III) при pH 2,0 (47,2 мг/г), а затем Ga(III) (31 мг/г) и Zn(II) при pH 3,0. Молярное отношение ион металла: реагент P507 на смоле составляло примерно 1: 3. Разделение металлов осуществляют при элюировании HCl различной концентрации [87].

Исследованы ионообменные/комплексообразующие свойства смол, содержащих различные замещенные лиганды фенилфосфониевой кислоты в кислотных и сложноэфирных формах. Установлено, что полимеры в форме сложного эфира слабо координируют катионы In(III) и Ga(III) во всем диапазоне кислотности сульфатных Zn-растворов, по сравнению со смолами, содержащими

как фосфоновые, так и одновременно фосфоновые и карбоксильные группы. В последнем случае, логарифмы распределения превышали 3,5-4,0 для Ga(III) и 4,0-6,0 для In(III) из 0,1-0,01 М растворов серной кислоты. Регенерировали ионит раствором 3М HCl [88].

Смола Diphonix, содержащая лиганды дифосфоновой кислоты, проявляет высокую степень комплексообразования и селективности с In^{3+} и Ga^{3+} в кислых (1М H_2SO_4) растворах: 33 мг/г Ga(III); 87,8 мг/г In(III). Элюировали смолу растворами кислот: 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая или HCl [89].

Иониты с покрытием (CSIRs) приготовлены нанесением слоя борной кислоты на импрегнированные смолы (SIRs), содержащие (2-этилгексил) сложный эфир моно 2-этилгексил фосфорной кислоты (ЕНЕНРА). Оптимальная адсорбция индия из сульфатных растворов выявлена при pH 1,5; элюирование (более 98,9%) – раствором 0,5-2,0 моль/дм³ HCl. Изотермы сорбции соответствуют моделям Ленгмюра и Фрейндлиха; кинетика процесса описывается уравнением первого порядка. Свойства CSIRs оставались постоянными, в то время как смола без покрытия (UCSIRs) утратила сорбционные характеристики после 7 циклов [90].

Наносферы поли(винилфосфоновая кислота(VPA)–акриловая кислота(AA) и поли(глицидилметакрилат–поли(этиленгликоль) диакрилат) синтезированы методом суспензионной полимеризации и модифицированы иминодиуксусной кислотой [91,92]. С увеличением содержание винилфосфоновой кислоты (VPA) ионообменную емкость по индию уменьшается, а поглощение воды увеличивается. Максимальная сорбция In(III) соответствует модели Ленгмюра и выявлена при молярном соотношении VPA/AA, равном 0,5. Параметры ΔG° , ΔH° , ΔS° , рассчитанные из температурных изотерм сорбции указывают на самопроизвольный и экзотермический характер процесса. Микросферы поли(винилфосфоновая кислота(VPA)–метакриловая кислота) со складчатой поверхностью размером 100–200 мкм термически стабильны до 260°C [93].

Аминополикарбоксилатные хелаты (APCs), в частности EDTA или NTA при $\text{pH} \sim 5$, рекомендованы для регенерации индия ($\geq 80\%$) из LCD-отходов при повышенном давлении (50 бар) и высокой температуре ($\geq 120^\circ\text{C}$) [94].

Таким образом, извлечение индия из растворов сложного состава хелатообразующими сорбентами, содержащими амины и фосфоновые группировки, позволяет достигнуть высокой избирательности и эффективности процесса. К основным достоинствам хелатообразующих сорбентов несомненно следует отнести их многообразие, когда наряду известными смолами синтезируются новые, для удовлетворения технологическим требованиям получения редкого металла.

1.4. Сорбция на природных и модифицированных алюмосиликатах

Цеолиты (водные алюмосиликаты кальция и натрия) являются хорошими сорбентами, благодаря высокоразвитой поверхности и пористому строению; способны обмениваться ионами с растворами без разрушения кристаллической структуры $[\text{AlSi}] \text{O}_4^-$, отрицательный заряд которой компенсируется катионами металлов, аммония, алкиламмония и др., введенных по механизму ионного обмена и легко дегидратирующимися молекулами воды. [95] Природный материал – ирлит–1, представляет собой смесь глинистых (каолинит, глауконит и т.д.) и неглинистых (кварц, полевые шпаты и т.д.) минералов. Характеризуется высоким (до 99,9%) извлечение ионов тяжелых цветных металлов из сточных вод промышленных предприятий [96–98].

Монтмориллонит (MMT) состава $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – глинистый минерал, относящийся к подклассу слоистых силикатов, основной компонент бентонита [99]. Типичные примеси – Fe, K; мол. вес – 549,1; плотность

– 2-3 г/см³; твердость по шкале Мооса – 1-2. Химический состав непостоянный, сильно зависит от варьирующего содержания воды, %: 48–56 SiO₂; 11–22 Al₂O₃; ≥ 5 Fe₂O₃; 4–9 MgO; 0,8–3,5 CaO; 12–24 H₂O; возможно присутствие K₂O, Na₂O.

Структура монтмориллонита отличается симметричным сложением пачек слоев (как у пиррофиллита). Между «пиррофиллитовыми» пакетами размещаются молекулы межслоевой воды и атомы обменных оснований Ca, Na и др. Характерно большое расстояние между пачками слоёв. Образует плотные глинистые массы. Кристаллы очень мелкие, обычно имеют вид неправильных листочков. При смачивании сильно набухает по причине проникновения воды в промежутки между слоями структуры [100].

Экспериментальные данные по адсорбции In(III) из водных растворов на бетоните с хитозановым покрытием (ССВ) лучше всего описаны изотермой Ленгмюра. Средняя величина энергии $E = 1-8$ кДж/моль указывает на преобладание физического механизма адсорбции. Термодинамические параметры (ΔG , ΔH и ΔS) в температурном диапазоне 278–318 К свидетельствуют о самопроизвольном и эндотермическом характере адсорбции. Кинетика процесса соответствует уравнению второго порядка ($R^2 > 0,99$), когда химическое взаимодействие является лимитирующей стадией [101].

Сорбция галлия на монтмориллоните и иллите осуществлялась за счет комбинации ионного обмена и комплексообразования на поверхности слоев глины по границам площадок (силанол- и алюминол-). Процесс ослабевал с ростом кислотности и ионной силы раствора. Участие галлия в реакциях при сорбции позволило избежать его выпадение в осадок в интервале pH 3,5–5,5 и увеличило его сорбируемость. В результате, сорбция галлия осуществляется за счет трех основных реакций: обмен катионов Ga³⁺ в кислой области (pH < ~3,8); комплексообразование Ga(OH)₄[–] со слабыми протонированными участками глины в кисло–нейтральной среде (7,9 > pH > 5,2); комплексообразование Ga(OH)₃ с сильными участками в основной среде (pH > ~7,9) [102].

Исследованиями адсорбционных свойств композитов полиакриламида (РААм) с бентонитом (В) и цеолитом (Z) для ионов Tl⁺ и Tl³⁺ установлены

величины монослойной адсорбции по Ленгмюру: 1,85 и 0,97 моль/кг для «РАAm–Z» и 0,36 и 0,16 моль/кг для «РАAm–В», соответственно. Значения ΔH и ΔS положительные. Кинетика процесса описывается уравнением второго порядка, что указывает на лимитирующую стадию – концентрацию металла; сорбционный процесс протекает по механизму ионного обмена с высокой скоростью (продолжительность полуобмена $\tau_{0,5} = 7$ мин). При сорбции Tl^+ на «РАAm–Z» присутствие в растворе Fe^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , не повлияло на показатели процесса [103].

Органо-бентонит модифицирован цетилтриметиламмоний бромидом (СТМАВ) для сорбции нитрозо- (NDPhA) и дифениламина (DPhA) из водных растворов. Кинетика сорбции NDPhA и DPhA хорошо описывается уравнением второго порядка ($R^2 > 0,995$); равновесие было достигнуто в течение 6 час. Изотермы сорбции для NDPhA были почти линейными, указывая, что процесс распределения является доминирующим. Тем не менее, нелинейные изотермы сорбции DPhA лучше всего соответствовали модели «Slips», потому что были задействованы как распределение, так и электростатическое взаимодействие. Эффективность удаления NDPhA зависела от дозы СТМАВ-бентонита, с линейной корреляцией между ними [104].

Эффективность гидротермального синтеза катализатора – бета-цеолита, содержащего индий, зависит главным образом от концентрации индия, температуры синтеза и pH геля. Бета-индий был синтезирован в диапазоне различных соотношениях SiO_2/In_2O_3 с использованием тетраэтиламмония ион в качестве матрицы. При соотношении $SiO_2/In_2O_3 \approx 40$, бета-индий получали в виде чистой фазы с хорошим выходом. После прокаливания для удаления органической матрицы происходит демеаллирование что снижает степень кристалличности [105].

При включении катионов индия(I) в бета-цеолит восстановительным твердофазным ионным обменом установлено, что среди гидроксильных групп в составе бета-цеолита предпочтительно участвует в процессе обмена мостиковые гидроксилы в результате чего In^+ встраивается в решетку катионов. Повторное окисление приводит к образованию катионов InO^+ [106].

Изучены возможности цеолитов MFI и MOR, модифицированных In и Ce, в качестве катализаторов для процессов с участием CH_4 и C_3H_8 . Индий в составе катализаторов находится в различных формах: InO^+ ; In_2O_3 -кластер. В Льюис-кислоте NO_2 взаимодействует с метаном и редокс-активной формой InO^+ [107].

Соединения индия диспергированы на цеолитах путем высокотемпературной обработки на воздухе и импрегнированием индия в NH_4 -цеолиты. Показано, что при возрастании температуры увеличивается доля соединений InO^+ и In_xO_y , *которые могут окислять* NO в NO_2 . Установлено неоднородное распределение частиц In_2O_3 в твердой фазе с высоким содержанием индия. Эти оксиды имеют меньший кристаллический размер и проявляют большую реакционную активность. Повышение температуры при обработке цеолитов расширяет возможности преобразования NO_x , поскольку увеличивается количество активного InO^+ [108].

Данные термического анализа согласуются с ожидаемой стехиометрией по включению ионов индия(I) в Y-цеолит восстановительным твердофазным ионным обменом в результате обработки $\text{In}_2\text{O}_3\text{NH}_4\text{NaY}$ растворов в атмосфере водорода при температурах 620–760 К. Повторное окисление In(I) , формирующего катионную решетку, возможно при относительно низких температурах (300–400 К) и зависит от избытка гидроксильных групп над In^+ катионной решеткой в формировании In^{3+} и /или катионные In(III) формы, включающие «внекаркасный кислород». Адсорбция воды на катионных индий(III) формах приводит к образованию участков кислоты Бренстеда (In(OH)_2^+), кислотная прочность которых значительно слабее, чем у «мостиковых» гидроксидов [109].

Образцы цеолита с атомным соотношением кремний/алюминий, равном 25, пропитаны солями галлия, индия или таллия. Кислотные и текстурные свойства образцов были определены до и после обработки. Различия были обнаружены в отношении дисперсии пропитанных образцов и распределении кислотных центров. В результате пропитки галлий в большей степени внедрен внутрь цеолита, по сравнению с другими образцами. Вклад индия в уровень кислотности был снижен, потому что он осаждается в качестве отдельной фазы на внешней

поверхности. Структурные свойства объяснены осаждением пропитывающих соединений близ устья пор, препятствующих входу тестовых молекул [110].

Индий входит в состав силикатных микропористых материалов, обозначенных как «InSi-n». Отношение In/Si составляет 0,25–1,0. Большинство соединений InSi-n устойчивы к кальцинации до 500°C и обладают адсорбционными свойствами, в частности ионообменными, характерными для цеолитов. Изучение кристаллической структуры семейства InSi-n показало наличие больших пор [111].

Показано, что In^{3+} изоморфно замещен в Т-атомных участках цеолита ZSM-5 гидротермальной кристаллизацией в присутствии солей индия. Попытки ввести In^{3+} в состав ZSM-5 с помощью вторичного синтеза, используя раствор InF_3 не увенчались успехом, в то время как предыдущие замены с другими фторидами металлов, содержащие ионы Si^{4+} , Al^{3+} , Be^{2+} , и B^{3+} , были возможны с помощью того же метода. Вероятно, что ион In^{3+} является слишком большим, чтобы быть вставленным в Т-атомный участок ZSM-5 и в качестве альтернативы – ион In^{3+} существует полностью в аморфной форме, в составе оксида или гидроксида, отложившихся на высококремнистых кристаллах ZSM-5 [112].

При обосновании выбора объектов исследования следует учитывать наличие широкого спектра синтезированных соединений индия с природными алюмосиликатами, применяемыми, в основном, в качестве катализаторов. Очевидно, что модифицированные сорбенты на основе бентонита и цеолита могут быть использованы для целей селективного выделения и разделения индия из технологических растворов и производственных сточных вод.

Для увеличения эффективности технологий получения товарного индия и очистки промышленных растворов предлагается использование новых синтезированных полифункциональных смол и высокодисперсных минеральных реагентов, участвующих в процессах сорбции и последующего соосаждения редких металлов. В качестве исходного сырья предлагается использовать природные высокодисперсные алюмосиликаты (монтмориллонит, цеолит, бентонит и др.), поверхность которых химически модифицирована веществами

неорганической и органической природы путем интеркаляции. Реакции внедрения атомов металла, нейтральных молекул или ионов в межслоевое пространство кристаллических веществ со слоистым типом структуры приводят к изменению межчастичного взаимодействия в материале, его вязкости и электроповерхностного потенциала. Интеркаляция различных химических прекурсоров (модификаторов) в межпакетное пространство слоистых алюмосиликатов существенно изменяет многие их характеристики, в том числе такие важные в процессах очистки жидкой фазы, как сорбционная способность, адгезия, поверхностный заряд, межчастичное и гетерокоагуляционное взаимодействие.

Обобщение и систематизация экспериментальных данных являются важными задачами при использовании новых высокоэффективных сорбентов. Рациональный и правильный подбор ионогенных групп сорбентов и модификаторов позволяет решать широкий круг прикладных задач, связанных с физико–химической переработкой технологических растворов и очисткой промышленных сточных вод с использованием синтезированных ионообменных смол и высокодисперсных природных сорбентов для получения товарных редких металлов и организации замкнутого водооборота на предприятиях цветной металлургии.

1.5. Выводы

Химические свойства индия (In^{3+}) в кислых растворах выщелачивания полиметаллического сырья определяются устойчивой степенью окисления или основной валентностью, равной трем. Для ее изменения необходимы специальные меры восстанавливающей направленности. Самопроизвольного перехода индия

(III) в другое ионное состояние при обычных бестоковых химических реакциях не наблюдается. При взаимодействии иона индия In^{3+} с лигандами, обладающими сильными восстановительными свойствами, изменения степени его окисления также не происходит. В соединениях индия (III) координационные числа (к.ч.) отличаются большим разнообразием; встречаются нейтральные, анионные и катионные комплексы индия с к.ч. 3,4,5 и 6. Для иона In^{3+} наиболее характерно значение к.ч. равное 6 или 4.

По тенденции к комплексообразованию с индием (III) электронодонорные атомы образуют ряд: $\text{O} > \text{N} > \text{S}$. В действительности, реализующиеся координационные возможности ионов индия с электронодонорными атомами или их группами зависят от типа растворителя и кислотности среды, природы и взаимовлияющих свойств лигандов и их концентрации. Для менее электроположительных ионов In^{3+} и Tl^{3+} , в сравнении с Al^{3+} и Ga^{3+} , характерно наличие ковалентных связей и образование комплексов с поляризующими лигандами. Одним из факторов, определяющих повышенную комплексообразующую способность In^{3+} , является его более высокий заряд, в сравнении с типичными сопутствующими ионами тяжелых цветных металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}).

В общем электрохимическом ряду напряжений индий располагается между оловом и кадмием, что предопределяет возможность его цементации более электроотрицательными металлами, такими как цинк или алюминий, причем выделяется он после никеля и перед кадмием, что используется в технологических целях.

Среди основных существующих гидрометаллургических методов извлечения, очистки и разделения редких металлов: осадительные, экстракционные, мембранные, сорбционные, последние являются наиболее универсальными для решения задач получения товарной продукции и предотвращения загрязнения природных водоемов с организацией замкнутого водооборота на предприятиях цветной металлургии, поскольку включают процессы адсорбции, окисления, коагуляции и др., что позволяет удалять

тонкодисперсные и растворенные неорганические примеси, разрушать органические и плохо окисляемые соединения до норм ПДК. Экономически целесообразной для выделения индия является сорбционная обработка технологических растворов с применением полифункциональных синтетических смол и модифицированных реагентов на основе природных или синтетических алюмосиликатов, в качестве альтернативы или совместно с используемой технологией экстракции.

Исходным материалом для получения высокодисперсных минеральных сорбентов методом химической интеркаляции служат алюмосиликаты: монтмориллонит, цеолит, бентонит, каолинит, глауконит, кварц, полевые шпаты, пиррофиллит, клиноптилолит, вермикулит, смектит, фозажит, перлит, шабазит, морденит, кремнезем, ильменит, плагиоклаз, анортит, волластонит, геленит.

Различают аморфные и кристаллические алюмосиликаты, на поверхности частиц которых возникает избыточный отрицательный заряд, который уравнивается положительным зарядом гидратированных обменных катионов, расположенных в межпакетных пространствах: натрия, калия, лития, кальция, магния, меди, никеля, цинка, марганца, железа, алюминия, лантана, скандия.

Для выделения из растворов редких металлов исходные алюмосиликаты модифицируют различными соединениями, определяющими селективность получаемых сорбентов по отношению к извлекаемым компонентам: полиакриловая кислота (медь, свинец, железо); древесные опилки (тяжелые металлы, нефтепродукты); додецилсульфат натрия (медь, цинк); гуминовые и фульвокислоты (медь, кадмий, хром); липопептиды (медь, цинк, кадмий, свинец, ртуть); оксид/оксигидроксид железа (медь, свинец, цинк, марганец); биологический ПАВ рамнолипид (медь); этилендиаминтетрауксусная кислота (свинец, кобальт, цинк); фосфаты (цезий, кобальт, стронций); соляная кислота с последующей интеркаляцией ZrO_2 (медь, никель, марганец); катионы цетилпиридиния, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , иттрий (антибактериальный эффект); катионы Cu^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} (сера); 2-меркаптоэтанол/тиогликолевая кислота (алюминий,

мышьяк, медь, кадмий, железо, марганец, ртуть, никель, свинец, цинк); комплексоны: ацилисоксазолон 3-фенил-4-бензоил-5-изокса-золон; ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (медь, цинк); цетилтриметиламмоний бромид (стронций, церий, уран, кадмий).

Сорбционные свойства исходных и модифицированных алюмосиликатов определяются составом, величиной pH и температурой раствора, наличием комплексообразователей, величиной электроповерхностного потенциала.

Равновесные изотермы адсорбции извлекаемых компонентов соответствуют моделям Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Каганера–Радushкевича; кинетика процесса описывается уравнениями псевдо–первого и псевдо–второго порядка.

Лимитирующей стадией процесса сорбции могут служить диффузия – внешне– и внутризерновая при реализации механизмов адсорбции и ионного обмена, а также химическая реакция образования комплексных соединений при наличии соответствующих лигандов.

Глава 2. Основные закономерности сорбции индия на синтезированных полифункциональных смолах

2.1. Методология исследований и техника экспериментов

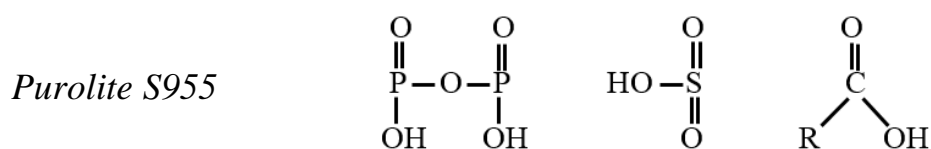
Объектами исследований являлись:

– синтетические полифункциональные иониты (табл.2.1):

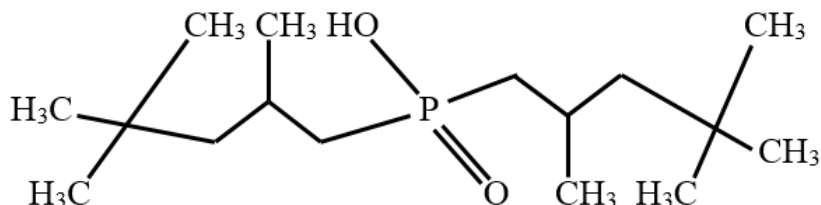
Таблица 2.1 – Основные физико-химические свойства исследованных смол и экстрагентов

Наименование	Purolite S955	Lewatit TP260	Lewatit TP272
Тип катионита	Слабокислотный катионит		ТВЭКС
Функциональная группа	Дифосфоновая ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) Сульфоновая ($-\text{SO}_3\text{H}$) Карбоксильная ($-\text{COOH}$)	Аминометил- фосфоновая $\text{CH}_6\text{NO}_3\text{P}$	Бис-(2,4,4) триметилпентилфосфиновая $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{P}$
Матрица	Сшитый полимер		
Гранулы, мм	0,30–0,85	0,4–0,5	0,3–1,6

Функциональные группы смол:



Lewatit TP 272 (твердый экстрагент – ТВЭКС)

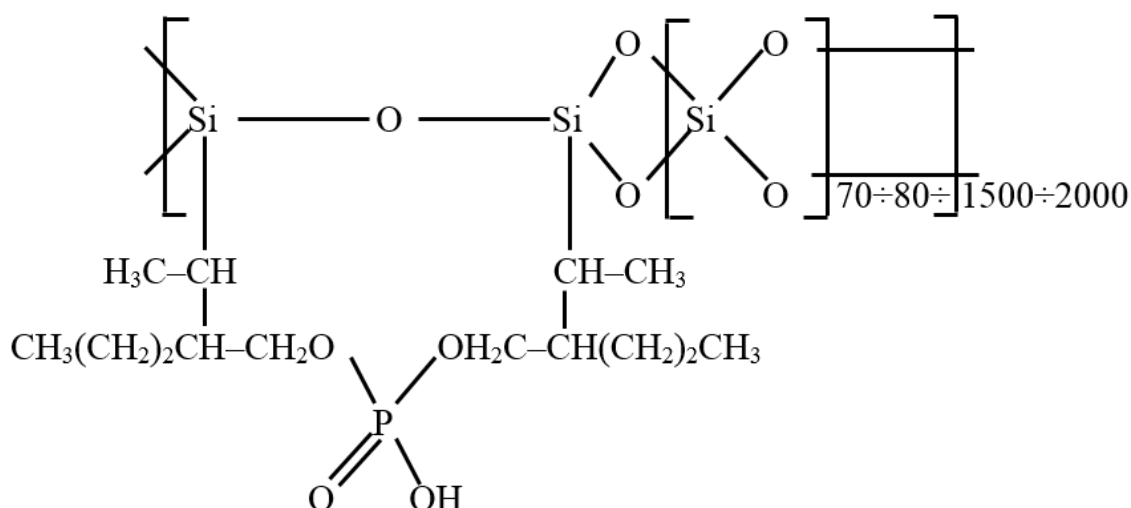


– природные и модифицированные минеральные алюмосиликаты:

монтмориллонит (ММТ) состава $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, основной компонент бентонита – глинистый минерал, относящийся к подклассу слоистых

силикатов; характерные примеси Fe, K; мол. вес 549,1; плотность 2– 3 г/см³; твердость по шкале Мооса 1– 2. Химический состав непостоянный, сильно зависит от варьирующего содержания воды, %: 48–56 SiO₂; 11–22 Al₂O₃; ≥ 5 Fe₂O₃; 4–9 MgO; 0,8–3,5 CaO; 12–24 H₂O; возможно присутствие K₂O, Na₂O;

– образец «Метозоль» – монтмориллонит, модифицированный ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК):



– модельные электролиты индия, железа и цинка готовили растворением точных навесок металлического индия в серной кислоте, препаратов солей (х.ч.) FeSO₄·7H₂O и ZnSO₄·7H₂O – в дистиллированной воде с дальнейшим окислением Fe²⁺ пероксидом водорода до Fe³⁺ [113–115] (состав моно и поликомпонентных растворов, г/дм³: 0,4–0,5 In³⁺; 0,15–0,3 Fe³⁺; 0,3–10 Fe²⁺; 0,3–75 Zn²⁺);

– технологические растворы (состав, г/дм³: 0,012–0,17 In; 80–85 Zn; 8–9 Fe; 3,0–3,5 Cu; 1,0–1,5 As; 0,7–0,8 Al; Sb 0,05–0,1; 0,005– 0,010 Sn; 0,8–1,1 Cd; 0,04–0,05 Si, 220–240 SO₄²⁻).

Массу навесок определяли на аналитических весах ВЛР-200.

Значения *pH* растворов измеряли с помощью иономера pH-673М с хлорсеребряным электродом в качестве электрода сравнения.

Перемешивали растворы на магнитных мешалках и перемешивающем устройстве ЭКРОС.

Концентрацию элементов в исходных и равновесных растворах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометрах ААС-1N (табл.2.2) и

СФ-26 в кюветах с толщиной свет поглощающего слоя 1 см с реагентом БПАС [116] и на приборе АА-7000 (Shimadzu, Япония).

Таблица 2.2 – Условия атомно-абсорбционного определения элементов на «АА-7000»

Определяемый элемент	Аналитическая длина волны, нм	Способ атомизации	Предел обнаружения, мкг/мл (Sr-0,33)	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл (Sr=1,0-0,02)
Алюминий	309,3	пламя ацетилен – закись азота	0,03	5–50
Кальций	422,7		0,2	0,5–5
Барий	553,5		0,4	1–25
Стронций	460,7		0,1	0,2–5
Галлий	287,4	пламя ацетилен – воздух	0,1	7–70
Индий	303,9		0,05	2–30
Свинец	217,0		0,1	0,2–20
Цинк	213,9		0,01	0,02–0,5
Кадмий	228,8		0,01	0,02–2
Магний	285,2		0,01	0,02–0,4
Железо	248,3		0,05	0,1–10
Марганец	279,5		0,01	0,02–2
Хром	357,9		0,02	0,05–5
Кобальт	240,7		0,15	1–12
Никель	232,0		0,1	1–17

Степень извлечения (R) - безразмерная величина, показывающая, какая доля абсолютного количества микроэлемента находится в сорбенте:

$$R = \frac{g_c}{g_p}, \quad (2.1)$$

где g_c и g_p – абсолютные массовые количества (г) извлекаемого элемента в фазе смолы и в объеме исходного раствора, соответственно. Степень извлечения чаще выражается в процентах.

Построение кривых сорбции из растворов (~ 10 г/дм³ H₂SO₄) осуществляли по исходным данным, полученным при температуре 25°C методом переменных объемов при соотношении Т:Ж = 1:(5–500). Общая продолжительность контакта составила двое суток, из которых два часа происходило перемешивание на встряхивателе ПЭ ЭКРОС 6300М.

Изотермы сорбции описывали по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха [117]. Константы K_{ads} и Q_s определяли графическим решением уравнения Ленгмюра:

$$C_p/Q_p = C_p/Q_s + 1/K_{ads} \cdot Q_s, \quad (2.2)$$

где C_p – равновесная концентрация иона в растворе, моль/дм³; Q_p (СОЕ) – емкость ионита в состоянии равновесия, моль/дм³; Q_s – константа Ленгмюра (максимальная емкость), моль/дм³; K_{ads} – постоянная, характеризующая «сродство» к извлекаемому элементу.

Постоянные K_s и n определены аналогично с помощью графического решения уравнения Фрейндлиха:

$$Q_p = K_s \cdot C_p^n \quad (2.3)$$

Влияние кислотности среды (4–750 г/дм³ H₂SO₄) на сорбцию элементов исследовали при контакте сорбента с раствором в статических условиях: соотношение фаз Т:Ж = 1:8; продолжительность контакта до установления равновесия в системе – 3 суток..

Кинетика сорбции ионов металлов изучена методом ограниченного объема [118] из монорастворов состава: 4,36 ммоль/дм³ Me^{z+}; 4 г/дм³ H₂SO₄, при Т:Ж = 1:200 и температурах 298–328 К. Для устранения внешнедиффузионных ограничений поддерживали скорость вращения мешалки $\omega \approx 5 \text{ с}^{-1}$, суммарный объем отобранных проб за время опыта не превышал 3% от исходного объема раствора.

Сорбционная обменная емкость ионитов (сорбентов) по отдельным элементам (СОЕ_{Ме}) – сорбатам служит важной аналитической характеристикой для сравнения сорбционной способности различных сорбтивов. Этот параметр позволяет рассчитать какое максимально возможное количество сорбата (моль, г) находится в единице сорбента (г, см³); зависит от количества химически активных функциональных аналитических групп, содержащихся в сорбенте, и природы сорбата. Величину СОЕ_{Ме} рассчитывали по формуле:

$$\text{СОЕ}_{\text{Ме}} = M_{\text{Ме}} / m(V_{\text{сорбента}}), \text{ мг/г(см}^3\text{)} \quad (2.4)$$

При статистической обработке градуировочных графиков и данных аналитического определения элементов рассчитывали параметры уравнения $y = a + bx$ методом линейной регрессии [119] и дисперсию (s^2) – меру разброса результатов измерения относительно среднего значения, по уравнению:

$$s^2 = \sum_{i=1}^{i=n} (x_1 - \bar{x})^2, \text{ где } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_1}{n} \quad (2.5)$$

Среднее квадратичное отклонение (s):

$$s = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} (x_1 - \bar{x})^2}}{n - 1} \quad (2.6)$$

Относительное стандартное отклонение (S_r):

$$S_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (2.7)$$

Коэффициенты корреляции (r):

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_1 - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} (x_1 - \bar{x})^2 (y_i - \bar{y})^2}} \quad (2.8)$$

Растровая электронная микроскопия и рентгенофлуоресцентный микроанализ основаны на взаимодействии сфокусированного пучка электронов с поверхностью образца. В результате этого взаимодействия возникают вторичные электроны, отраженные электроны, тормозное и характеристическое рентгеновское излучение, и другие типы ответных сигналов. Каждый вид излучения регистрируется своим детектором и используется для исследования тех или иных характеристик образца.

Для изучения частиц сорбентов исходного размера и после измельчения до крупности – 0,74 мкм их наклеивали в один слой на углеродную ленту. Электронное изображение получали в отраженных и обратно-рассеянных электронах при напряжении 20 кV, расстояние до образца – 10 мм, увеличение 100–1000 раз.

На слайдах представлены изображения в обратно-рассеянных электронах частиц смолы. Цифрами обозначены номера точек, в которых выполнялся количественный анализ содержания элементов. Исследования проводили на микроскопе «SUPRA 50 VP – G34-SUPRA 50 VP en 01» с системой энергодисперсионного микроанализа «INCA Energy + Oxford».

ИК-спектроскопию осуществляли прибором с фурье-преобразованием модели «Nicolet 6700», позволяющем проводить сканирование в широком

диапазоне ИК-спектра ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) с малым шагом сканирования. В программном обеспечении прибора реализована возможность поиска и идентификации вещества по ИК-спектрам с помощью библиотек ИК-спектров, основанная на количественном обсчете и сравнении ИК-спектров.

2.2. Влияние кислотности и соотношения жидкой и твердой фаз в монокомпонентных растворах

С увеличением кислотности от $4\text{--}100\text{ г/дм}^3$ до $400\text{--}750\text{ г/дм}^3$ H_2SO_4 извлечение индия сорбентом Purolite S955 снижается с $\sim 99\%$ до $\sim 88\%$. Поглощение индия на сорбенте Lewatit TP260 в исследованном интервале кислотности составляет $\sim 99\%$. Извлечение железа указанными ионитами – более 99% . Для твердого экстрагента Lewatit TP272 извлечение индия и железа снижается с $90\text{--}99\%$ до, практически, нуля при возрастании концентрации серной кислоты с 4 до 200 г/дм^3 (рис. 2.1, 2.2).

Степень извлечение ионов Zn^{2+} на испытанных сорбентах, а также In^{3+} и Fe^{3+} на TP272, существенно зависит от кислотности, что вероятно объясняется ионообменным механизмом взаимодействия их с функциональными группами смол, которое ухудшается при возрастании концентрации конкурирующих катионов водорода: в диапазоне кислотности $4\text{--}350\text{ г/дм}^3$ извлечение ионов металлов на смолах снижается в интервалах от $20\text{--}99$ до $0,1\text{--}2\%$. Катионы In^{3+} и Fe^{3+} возможно образуют с полярными группами смол S955 и TP260 комплексные соединения, что позволяет им количественно сорбировать в кислых растворах. Эффективной сорбции индия из раствора препятствуют ионы железа(III), после нейтрализации которых можно использовать все указанные сорбенты. Вследствие отсутствия зависимости показателей процесса от кислотности растворов

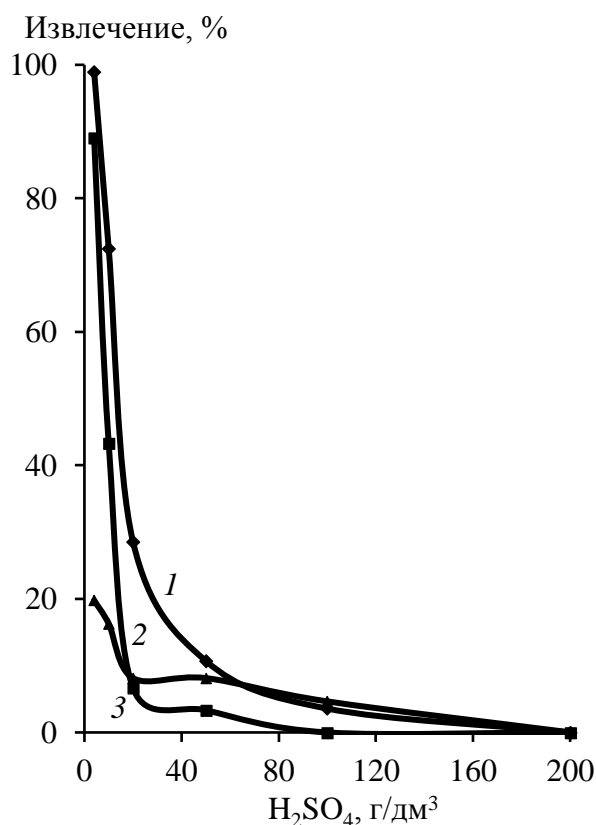


Рисунок 2.1. – Зависимость извлечения ионов:
1 – индия, 2 – железа(III), 3 – цинка,
на ионите Lewatit TP272 от кислотности растворов

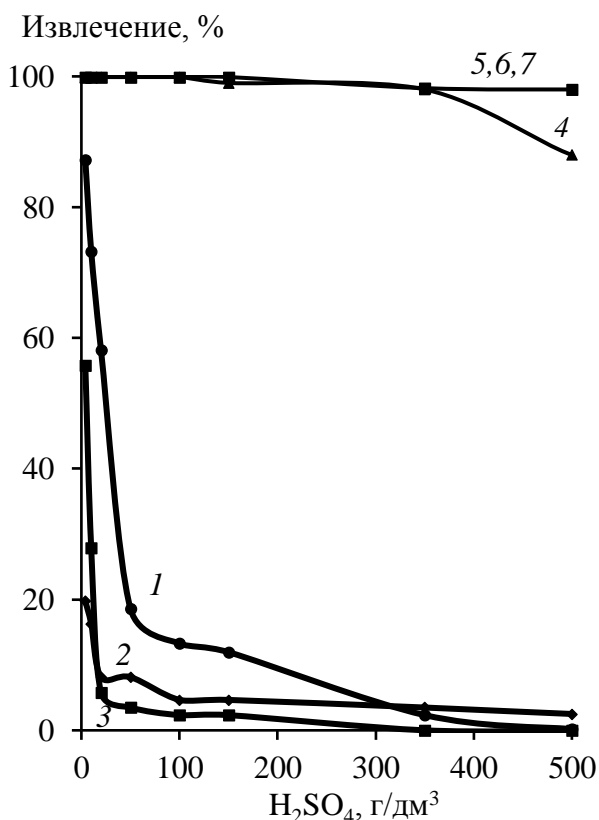


Рисунок 2.2. – Зависимость извлечения цинка (1-3), индия (4,5), железа(III) (6,7) на ионитах Purolite S955 (1,4); Lewatit TP260 (2,5,6,7); Lewatit TP272 (3) от кислотности растворов

применение сорбентов Purolite S955 и Lewatit TP260 является более предпочтительным.

Анализ выходных кривых сорбции металлов из монорастворов (рис. 2.3) показал, что емкость ионообменных смол (COE_{Me} , моль/см³) возрастает с увеличением равновесной концентрации элементов в растворе.

Выявлено высокое сродство сорбентов Purolite S955 и Lewatit TP260 к ионам In^{3+} и Fe^{3+} , а к ионам Zn^{2+} – только Purolite S955. Сорбционная емкость исследованных ионитов и степень извлечения ионов металлов при одинаковом расходе смол (Т:Ж) убывают в ряду: S955 > TP 260 > TP 272.

Получены следующие степени извлечения металлов из монорастворов на ионитах (α , %) при условии Т:Ж = 1:50 (20 см³ сорбента на 1 дм³ раствора): ~100 In^{3+} (Purolite S955; Lewatit TP260) и Fe^{3+} (Purolite S955); ~75 Zn^{2+} (Purolite S955); ~75 Fe^{3+} и ~50 Zn^{2+} (Lewatit TP260); ~45 In^{3+} и ~20 Fe^{3+} (Lewatit TP272) (рис. 2.3).

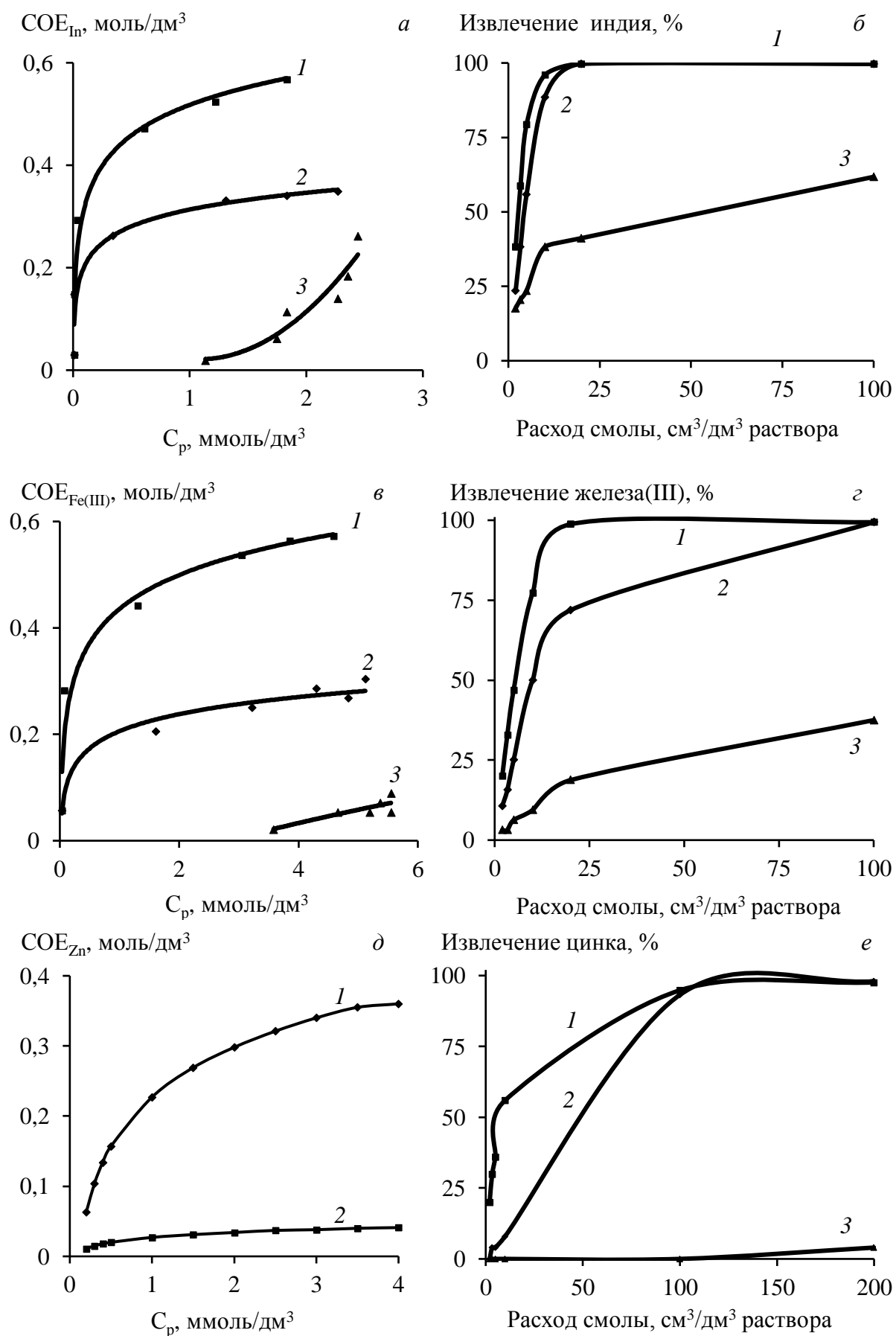


Рисунок 2.3. – Выходные кривые сорбции (*а, в, д*) и зависимость извлечения (*б, г, е*) ионов металлов от расхода смол: 1 – Purolite S955; 2 – Lewatit TP260; 3 – Lewatit TP272

Практически полное извлечение цинка достигнуто на сорбентах Purolite S955 и Lewatit TP260 при условии Т:Ж = 1:5 (200 см³ сорбента на 1 дм³ раствора). Насыщение цинком сорбента Purolite S955 происходит только в области высоких равновесных концентраций и избытка раствора по отношению к нему более чем 1:1000, что и обуславливает прямолинейный характер зависимости $COE = f(C_p)$ в области низких концентраций.

Твердый экстрагент Lewatit TP272 в диапазоне Т:Ж = 1: (5–50) практически не сорбирует цинк – максимальное извлечение при Т:Ж = 1:5 составило не более 4 %.

Изотермы сорбции для сорбентов Purolite S955 и Lewatit TP260 удовлетворительно описываются по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха [63] (рис. 2.4), в отличие от выходных кривых сорбции на твердом экстрагенте Lewatit TP272 из кислых растворов, когда подавляется поглощение примесей.

Графический способ решения уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха позволил определить некоторые характеристики процесса сорбции элементов (табл. 2.3).

Таблица 2.3 – Характеристики процесса сорбции элементов

Сорбтив	Сорбент	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
		Q_s , моль/дм ³	K_{ads}	R^2	K_s	n	R^2
In	Purolite S955	0,53	46,89	0,98	0,52	0,15	0,89
	Lewatit TP260	0,4	3,47	0,99	0,28	0,57	0,89
Fe(III)	Purolite S955	0,56	9,13	0,95	0,44	0,2	0,99
	Lewatit TP260	0,29	2,76	0,98	0,22	0,13	0,97
Zn	Purolite S955	0,4	0,53	0,99	0,86	0,57	0,99

Высокие значения коэффициентов корреляции ($R^2 = 0,89–0,99$) подтверждают удовлетворительное соответствие полученных экспериментальных данных моделям Ленгмюра и Фрейндлиха. Наибольшее значение $K_{ads} = 46,89$ получено для индия на сорбенте Purolite S955, что свидетельствует о его наибольшем сродстве к данному элементу. Для исследованных сорбентов выявлен следующий ряд сродства к извлекаемым компонентам: $In^{3+} > Fe^{3+} > Zn^{2+}$, что обуславливает целесообразность их использования для сорбции индия.

Результаты сорбции Fe(II) и Fe (III) на полифункциональных ионитах в зависимости от кислотности среды представлены на рис. 2.5.

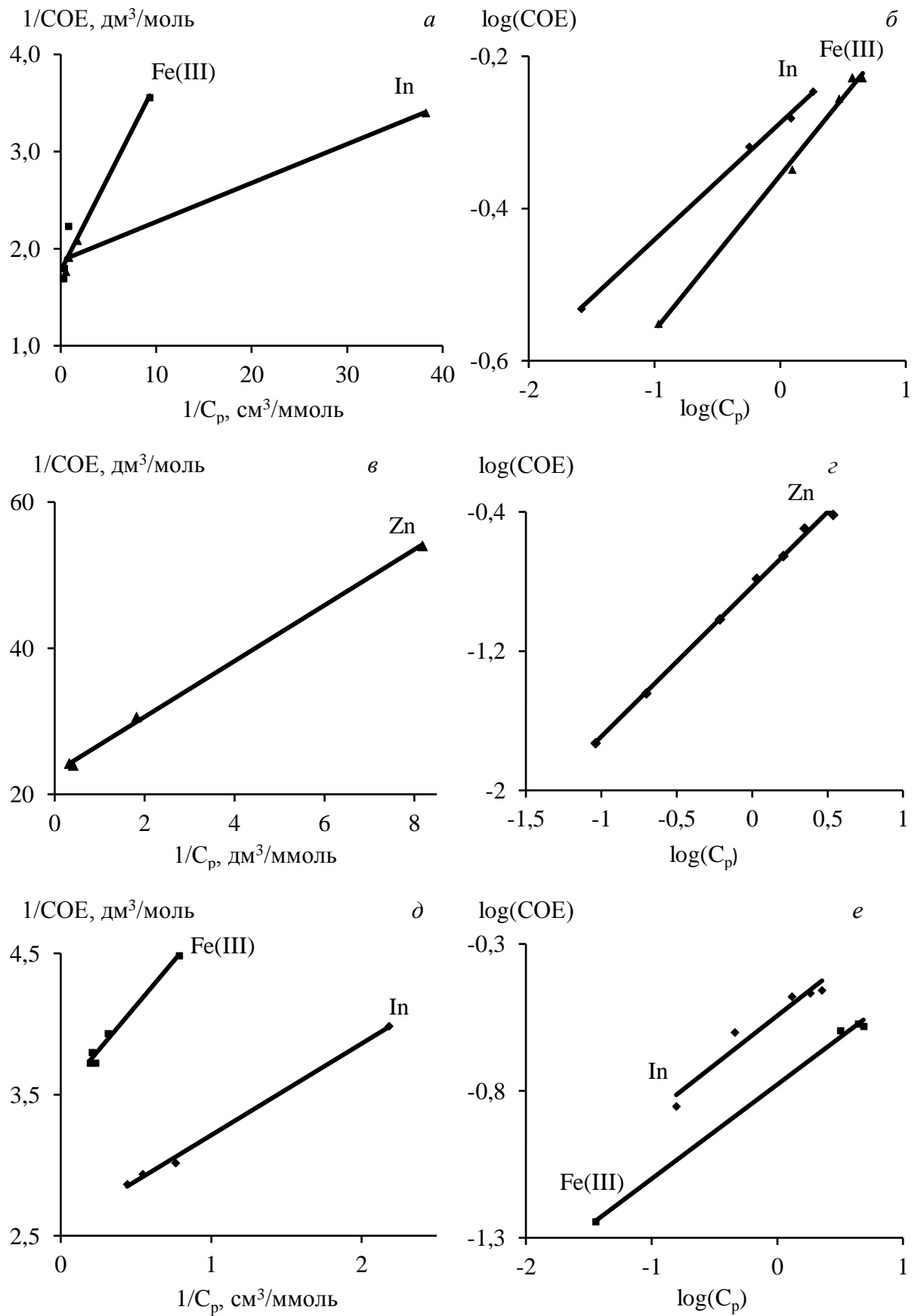


Рисунок 2.4. – Графическое решение изотерм сорбции ионов металлов по уравнениям Ленгмюра (а, в, д), Фрейндлиха (б, г, е) на смолах Purolite S955 (а–г), Lewatit TP260 (д, е)

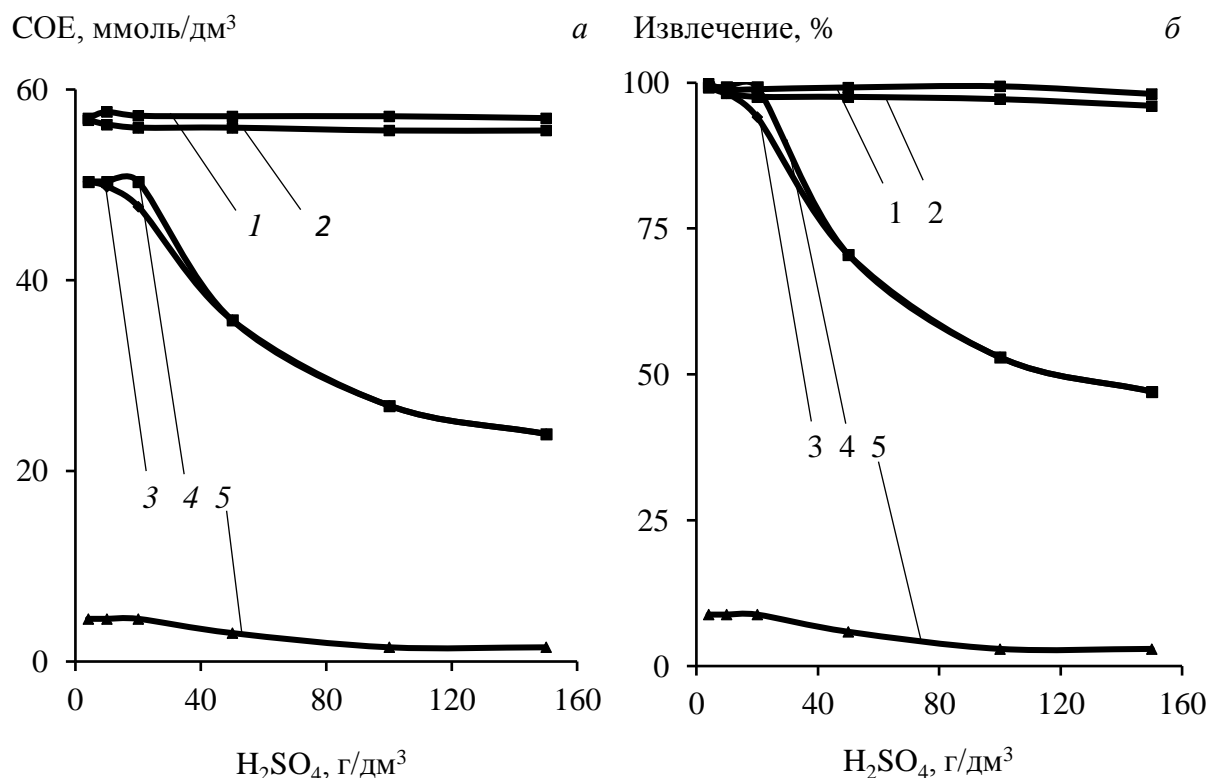


Рисунок 2.5. – Зависимость величин обменной емкости (а) и извлечения (б) ионов железа(III) (1,2) и железа(II) (3–5) на смолах: Purolite S955 (1, 3), Lewatit TP260 (2, 4), Lewatit TP272 (5), от кислотности раствора

В отличие от железа(III), извлечение которого на ионитах Purolite S955 и Lewatit TP260 не зависит от кислотности среды и составляет более 98 %, при сорбции ионов Fe^{2+} его поглощение снижается с ~100 до ~50 % при росте концентрации серной кислоты с 4 до 150 г/дм³, наряду с другими исследованными цветными металлами. Извлечение железа(II) на TP272 не превысило ~10 %.

Выявленные зависимости сорбции ионов Fe^{2+} в зависимости от кислотности исходных растворов находятся в соответствии с изменениями сорбционной емкости (COE, ммоль/дм³) изученных полифункциональных смол.

2.3. Влияние соотношения жидкой и твердой фаз в поликомпонентных растворах

2.3.1. Двухкомпонентные системы «Me₁–Me₂»

В двухкомпонентной системе «In–Zn» извлечение цинка на ионитах Lewatit TP260 и Purolite S955 при Т:Ж = 1:(5–10) не превышает 5 %, индия – более 96 % (рис. 2.6).

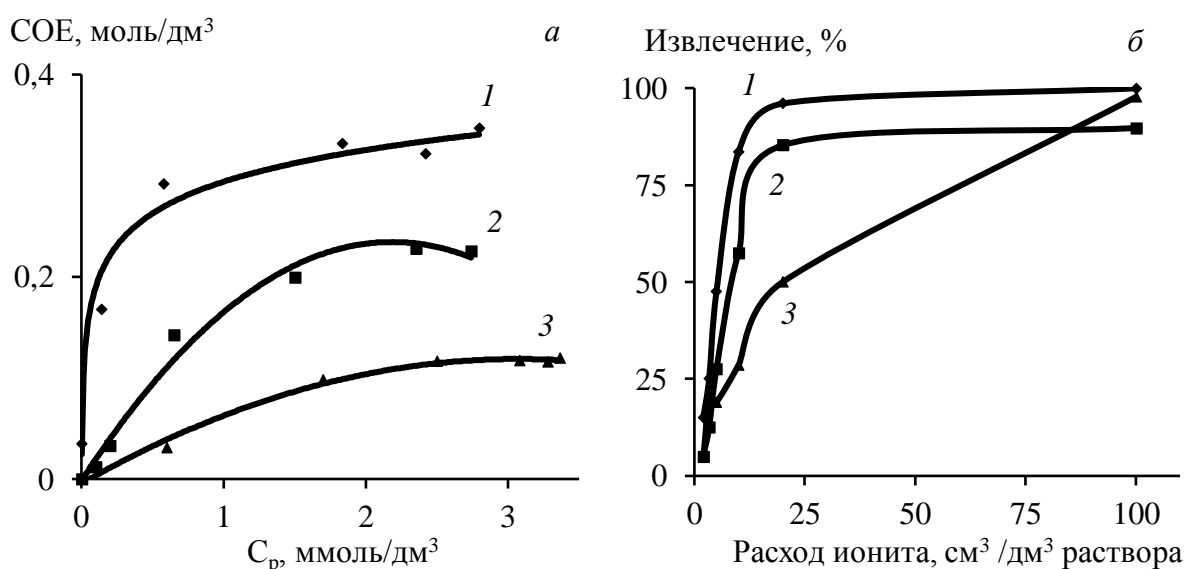


Рисунок 2.6. – Выходные кривые сорбции индия (а) и зависимость извлечения индия (б) из бинарного раствора In/Zn от расхода ионитов: 1 – Lewatit TP260; 2 – Purolite S955; 3 – Lewatit TP272

Результаты графического решения изотерм сорбции индия по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха представлены на рис. 2.7. Полученные высокие значения коэффициентов корреляции ($R^2 = 0,89–0,99$) свидетельствуют о том, что модели удовлетворительно описывают экспериментальные данные. Графическим методом определены коэффициенты сорбции элементов (табл. 2.4). Установлено, что сродство смолы Purolite S955 к иону индия выше в случае монорастворов, чем для двухкомпонентного раствора; напротив, Lewatit TP260 обладает большим сродством к иону индия при сорбции из бинарного раствора «In–Zn»; для системы «In–Fe(III)» данные по индию для Lewatit TP260 и Purolite S955 соизмеримы.

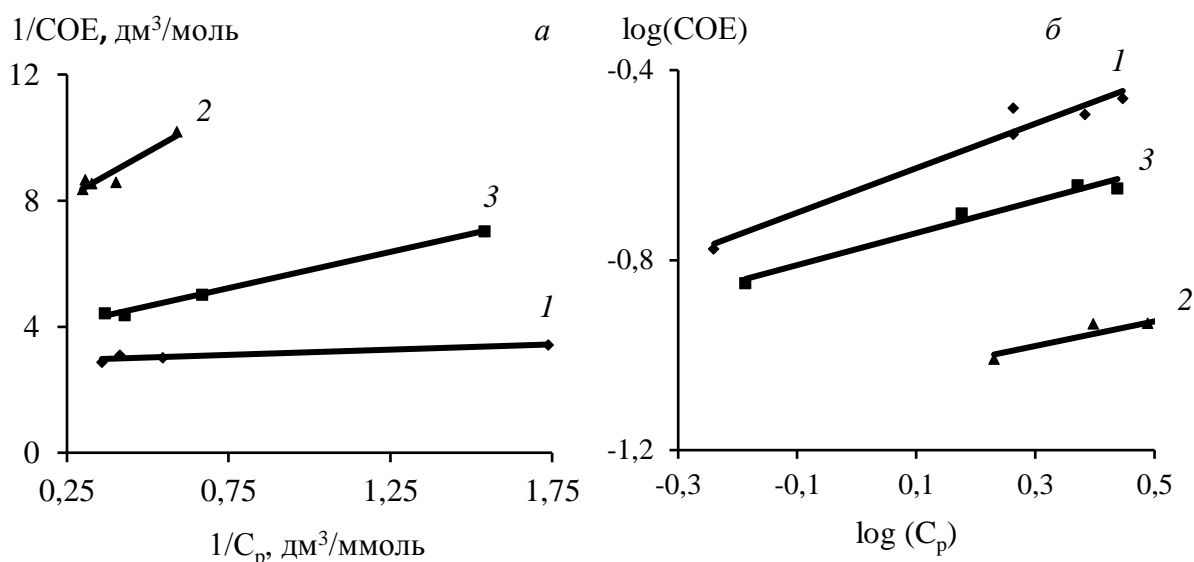


Рисунок 2.7. – Графическое решение изотерм сорбции индия по уравнениям Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б) на ионитах: 1 – Lewatit TP260; 2 – Purolite S955; 3 – Lewatit TP272

Таблица 2.4 – Параметры сорбции In и Fe(III) в моно- и бинарных системах

Система	Элемент	Сорбент	Ленгмюр			Фрейндлих		
			q_s	K_{ads}	R^2	K_s	n	R^2
«In–Zn»	In	S955	0,29	1,53	0,99	0,167	0,34	0,97
		TP260	0,36	6,30	0,99	0,28	0,22	0,9
		TP272	0,15	1,15	0,90	0,051	0,77	0,96
«In–Fe(III)»	In	S955	0,17	7,53	0,99	0,191	-0,05	0,99
		TP260	0,16	6,00	0,99	0,186	-0,062	0,99
		TP272	0,20	2,96	0,99	0,159	0,10	0,99
	Fe(III)	S955	0,64	3,22	0,99	0,439	0,20	0,97
		TP260	0,33	1,21	0,88	0,183	0,265	0,99
		TP272	0,20	2,96	0,99	0,159	0,10	0,99
«In»	In	S955	0,53	46,89	0,98	0,52	0,15	0,89
		TP260	0,40	3,47	0,99	0,28	0,57	0,89
«Fe(III)»	Fe(III)	S955	0,56	9,13	0,95	0,44	0,20	0,99
		TP260	0,29	2,76	0,98	0,22	0,13	0,97

При сорбции индия и железа из двухкомпонентного модельного раствора «In–Fe(III)» и Т:Ж = 1: (10–50) показано, что извлечение индия и железа для ионитов составляет, %: 85–98 Lewatit TP260; 66–98 Purolite S955; 64–98 TP272 (In^{3+}) и 20–90 (Fe^{3+}) Lewatit TP272 (рис. 2.8).

В результате графического решения изотерм сорбции индия и железа(III) из растворов (рис. 2.9) определены коэффициенты разделения (табл. 2.5), а сами изотермы удовлетворительно описываются уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха, за исключением сорбции индия на ионите Lewatit TP272.

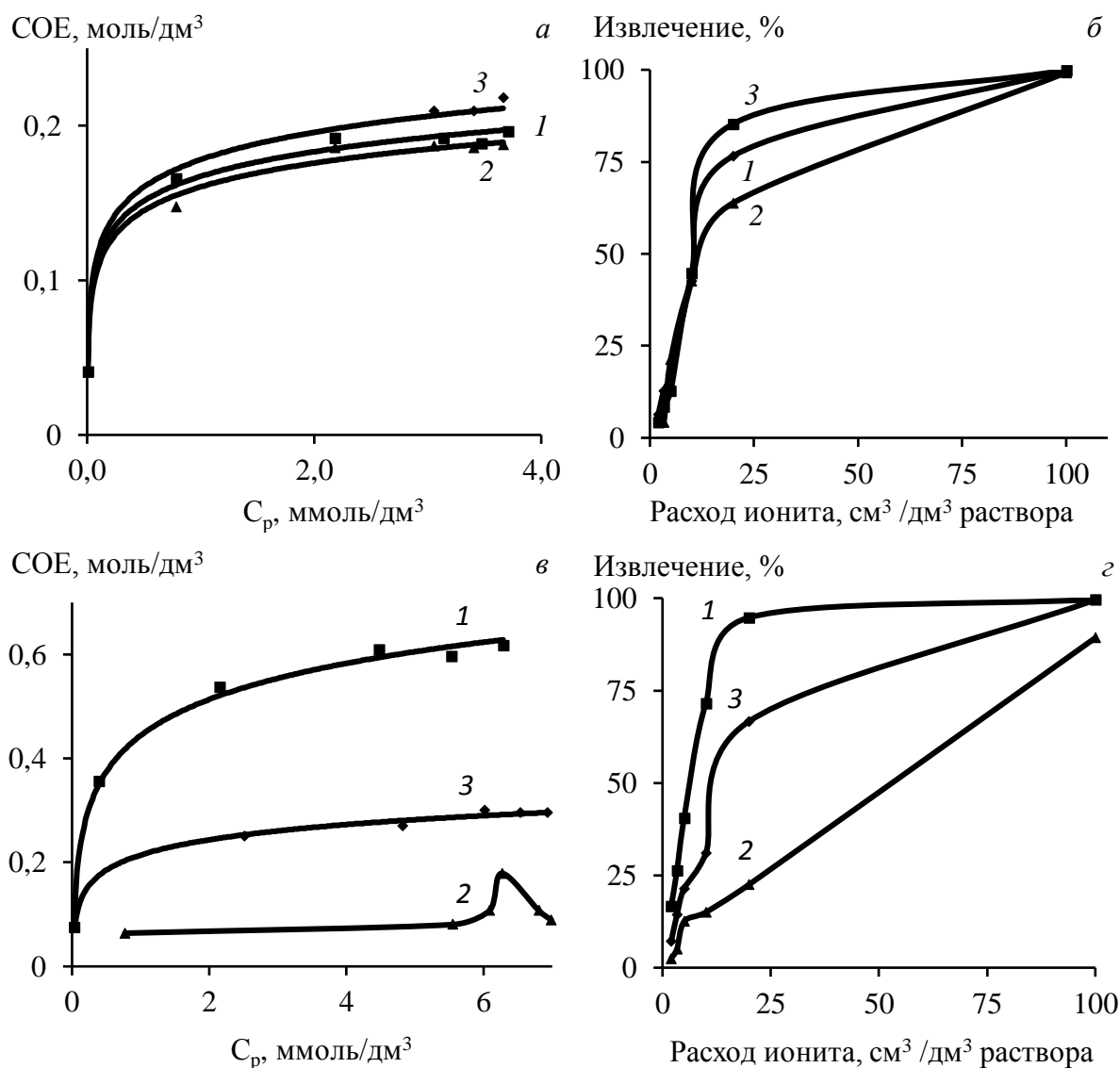


Рисунок 2.8. – Выходные кривые сорбции индия (а), железа (в) и зависимость извлечения индия (б), железа (г) в системе «In–Fe(III)» от расхода ионитов: 1 – Purolite S955;

Таблица 2.5 – Коэффициенты распределения (K_p), и разделения (D_p) In^{3+} и Fe^{3+}

Ж:Т	Purolite S955			Lewatit TP260			Lewatit TP272		
	$K_p \cdot 10^3$		D_p In/Fe	$K_p \cdot 10^3$		D_p In/Fe	$K_p \cdot 10^3$		D_p In/Fe
	Fe	In		Fe	In		Fe	In	
10	2,79	9,39	3,37	2,09	9,39	4,49	0,08	1,26	15,18
50	0,90	0,19	0,32	0,10	0,16	1,64	0,02	0,11	6,08
100	0,25	0,08	0,32	0,06	0,07	1,32	0,02	0,07	4,20

Сродство к иону индия у смолы Purolite S955 выше в монорастворах, а у сорбента Lewatit TP260 – в двухкомпонентной системе «In–Fe(III)».

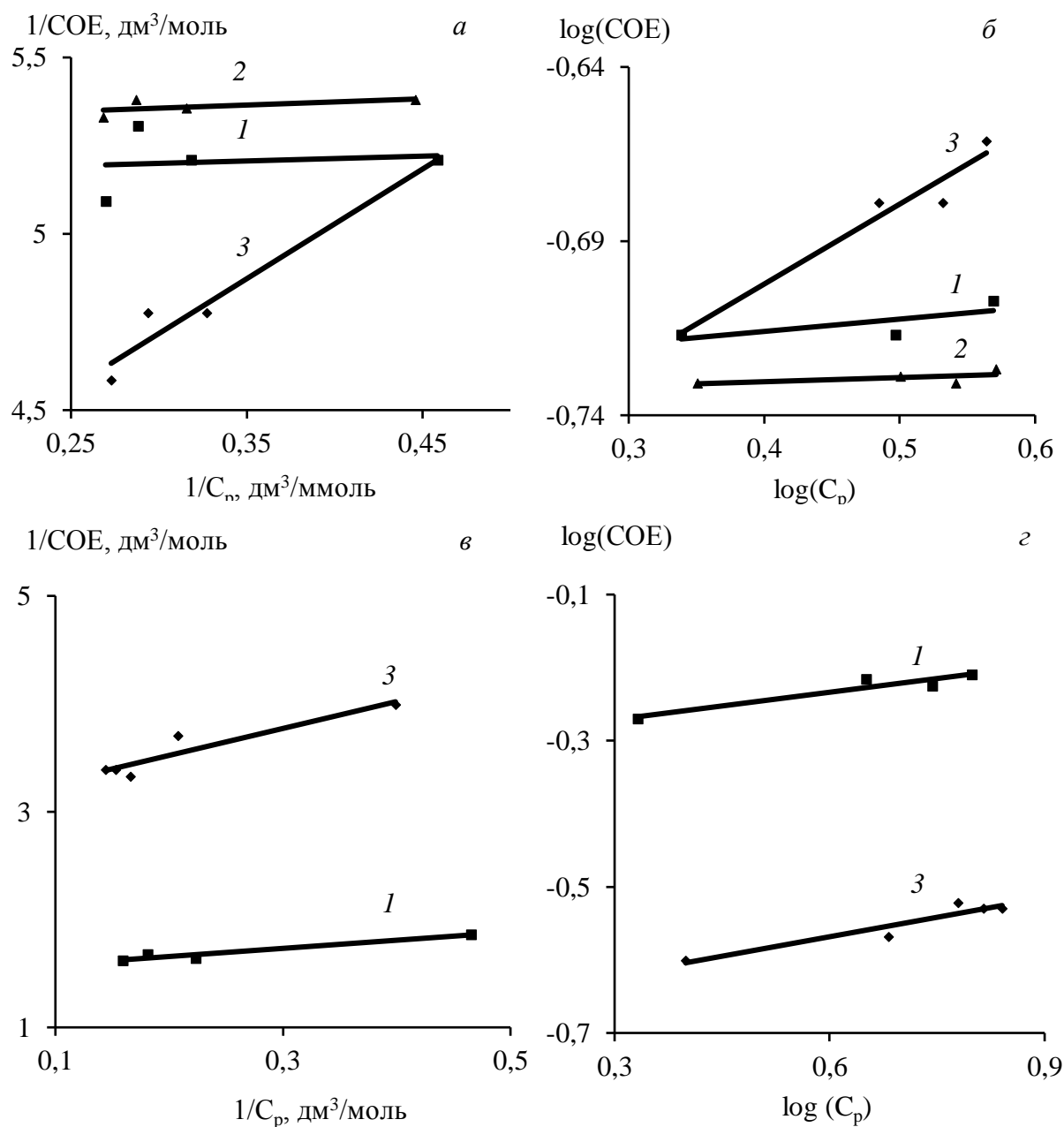


Рисунок 2.9. – Графическое решение изотерм сорбции индия (*а, б*) и железа(III) (*в, г*) по уравнениям Ленгмюра (*а, в*) и Фрейндлиха (*б, г*) на ионитах: 1 – Purolite S955; 2 – Lewatit TP272; 3 – Lewatit TP260

Смолы Purolite S955 и Lewatit TP260 в большей степени сорбируют ионы железа(III) из монорастворов по сравнению с двухкомпонентными системами.

Наибольшее сродство смол Lewatit TP260 и Purolite S955 к ионам железа(III) и индия наблюдается при Ж:Т = 10 (табл. 2.6). Высокие значения коэффициента разделения железа и индия для Lewatit TP272 при Ж:Т = 10 обусловлены низкими величинами коэффициента распределения железа вследствие его низкой сорбции.

2.3.2. Трехкомпонентные системы «Me₁–Me₂–Me₃»

Установлено, что извлечение индия из трехкомпонентной системы «In–Fe(III)–Zn» на всех исследованных ионитах при Ж:Т = 10 составляет более 98 %; железо(III) на Lewatit TP260 и Purolite S955 сорбируется на ~99 %, а на Lewatit TP272 – 78,7 % (табл. 2.6).

Таблица 2.6 – Зависимость извлечения металлов от расхода ионитов

Ж:Т	Извлечение, %						
	Lewatit TP260		Purolite S955			Lewatit TP272	
	Fe	In	Fe	In	Zn	Fe	In
10	99,8	99,8	99,2	98,3	16,7	78,7	98,3
50	83,5	88,5	78,0	43,5	6,9	32,6	30,2
100	52,5	43,5	40,0	17,4	2,2	26,1	7,0
200	35,0	37,0	40,0	6,5	5,1	26,1	7,0
300	27,5	28,3	32,5	19,6	6,5	23,9	0
500	22,5	21,7	30,0	19,6	2,9	21,7	0

Сорбция цинка, несмотря на его высокое содержание в исходном растворе, наблюдается только на Purolite S955 и его извлечение не превышает ~17 %.

Выходные кривые сорбции для трёхкомпонентной системы (рис. 2.10) не имеют решения по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха. Специфический вид кривых сорбции может быть обусловлен взаимным влиянием друг на друга ионов индия, железа и цинка в трехкомпонентном растворе и вытеснением одного из ионов при формировании связей сопутствующих ионов с комплексообразующими группами ионита.

Лучшее разделение железа и индия в трехкомпонентной системе ($D_p = 1,15–1,52$) наблюдается для ионита Lewatit TP260 при Ж:Т = 10–50 (табл. 2.7). Высокое значение коэффициента разделения индия и железа для смолы Lewatit TP272 ($D_p = 27,55$) получено вследствие низкой сорбируемости ионов железа(III) из трехкомпонентного раствора и, соответственно, низкого значения его коэффициента распределения ($K_p = 0,02$).

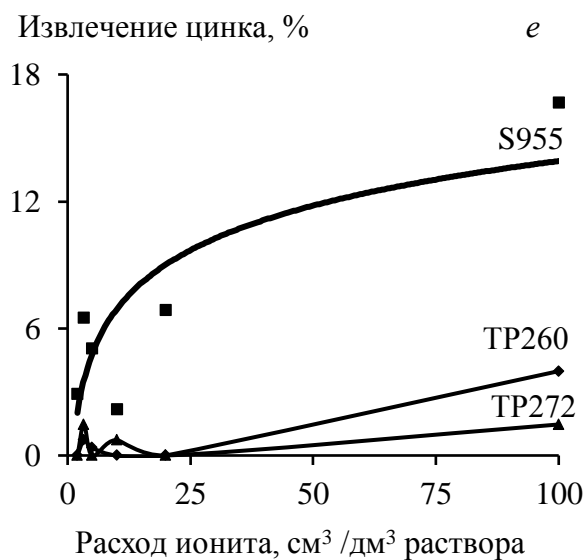
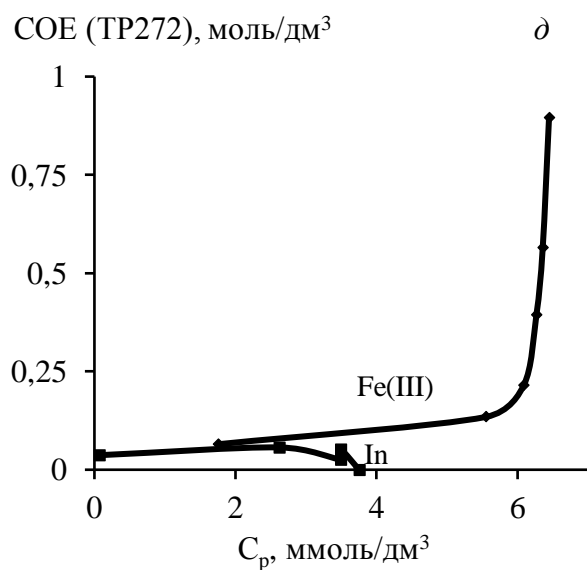
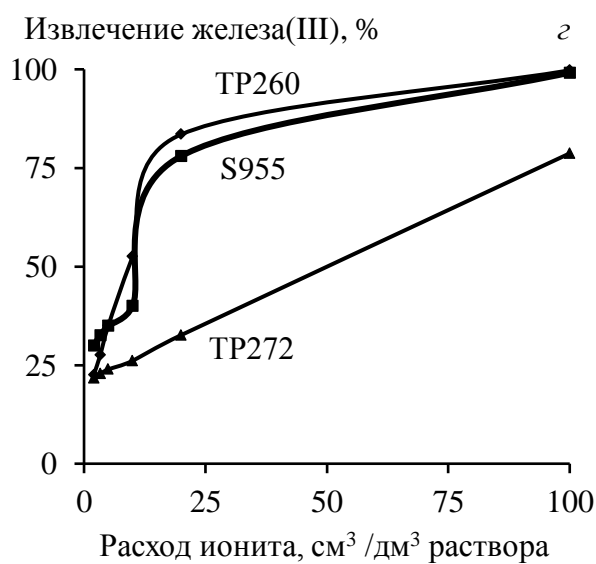
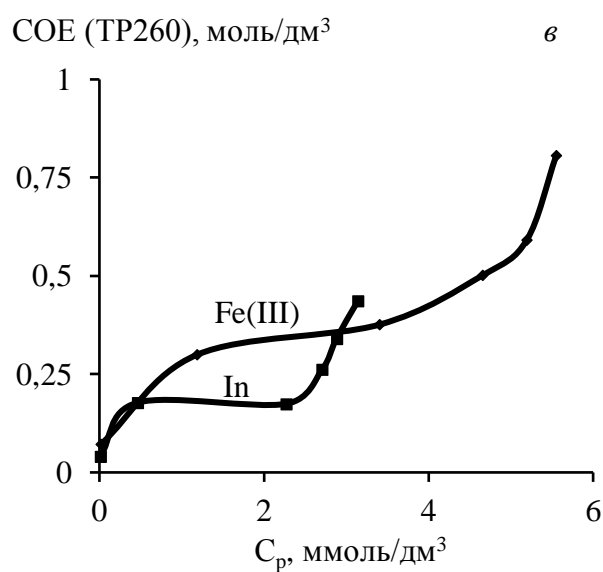
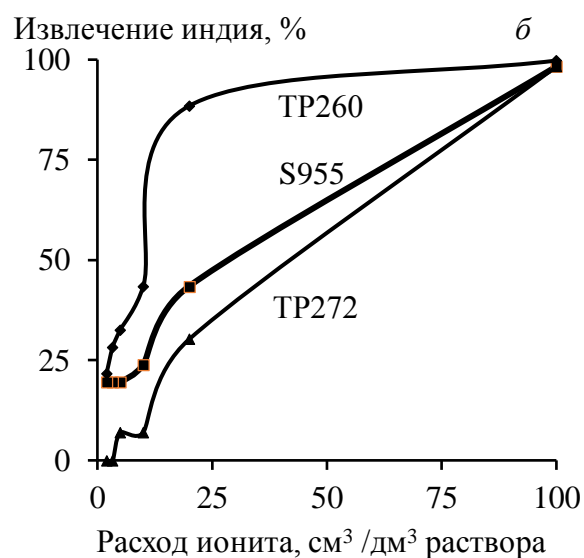
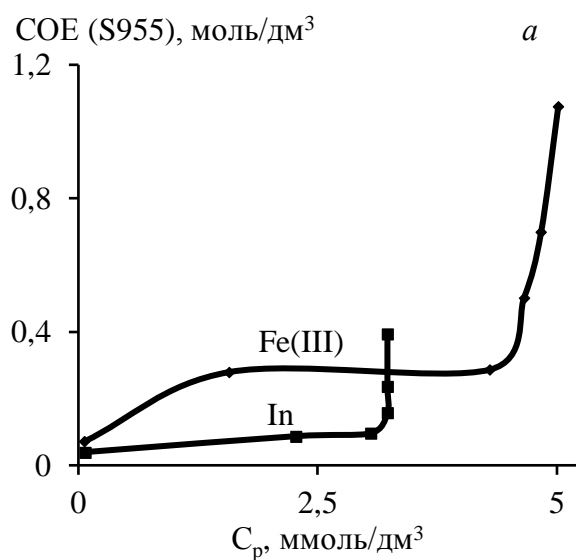


Рисунок 2.10. – Выходные кривые сорбции индия и железа (а, в, д) и зависимость извлечения индия (б), железа (г), цинка (е) в системе «In–Fe(III)–Zn» от расхода ионов

Таблица 2.7 – Коэффициенты распределения (K_p), и разделения (D_p) In^{3+} и Fe^{3+}

Ж:Т	Purolite S955			Lewatit TP260			Lewatit TP272		
	$K_p \cdot 10^3$		D_p In/Fe	$K_p \cdot 10^3$		D_p In/Fe	$K_p \cdot 10^3$		D_p In/Fe
	Fe	In		Fe	In		Fe	In	
10	1,17	0,58	0,5	3,99	4,59	1,15	0,02	0,58	27,55
50	0,18	0,04	0,22	0,25	0,38	1,52	0,01	0,02	2,12
100	0,07	0,02	0,32	0,11	0,08	0,7	<0,01	0,01	1,74
200	0,13	0,01	0,11	0,11	0,12	1,09	0,01	0,02	1,74
300	0,14	0,07	0,51	0,11	0,12	1,04	<0,01	<0,01	-
500	0,21	0,12	0,57	0,15	0,14	0,96	<0,01	<0,01	-

Таким образом, для сорбции индия из многокомпонентных растворов наибольший интерес представляют иониты Purolite S955 и Lewatit TP260. Вследствие того, что данные иониты имеют высокую сорбционную емкость как по индию, так и по железу, актуальным является проведение исследований кинетики сорбции индия и железа в различных температурных диапазонах.

2.4. Кинетика сорбции ионов металлов

2.4.1. Модельные растворы, содержащие индий, железо(III), цинк

Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов на слабокислотных катионитах представлены на рис. 2.11, где $F = \alpha_t/\alpha_\infty$ – относительная степень сорбции. Полученные зависимости позволяют сделать вывод о том, что повышение температуры увеличивает скорость сорбции ионов. Равновесные концентрации металлов в растворе и в фазе смолы (α_∞) достигались в течение 10–15 час с начала процесса, кроме сорбции индия ионитом Purolite S955, для которого насыщение наступало через 30 мин. При сорбции цинка ионитом S955 равновесные концентрации устанавливались ориентировочно через 30 мин; для ионитов TP260 и TP272 сорбция цинка не выявлена спустя 72 час с начала процесса.

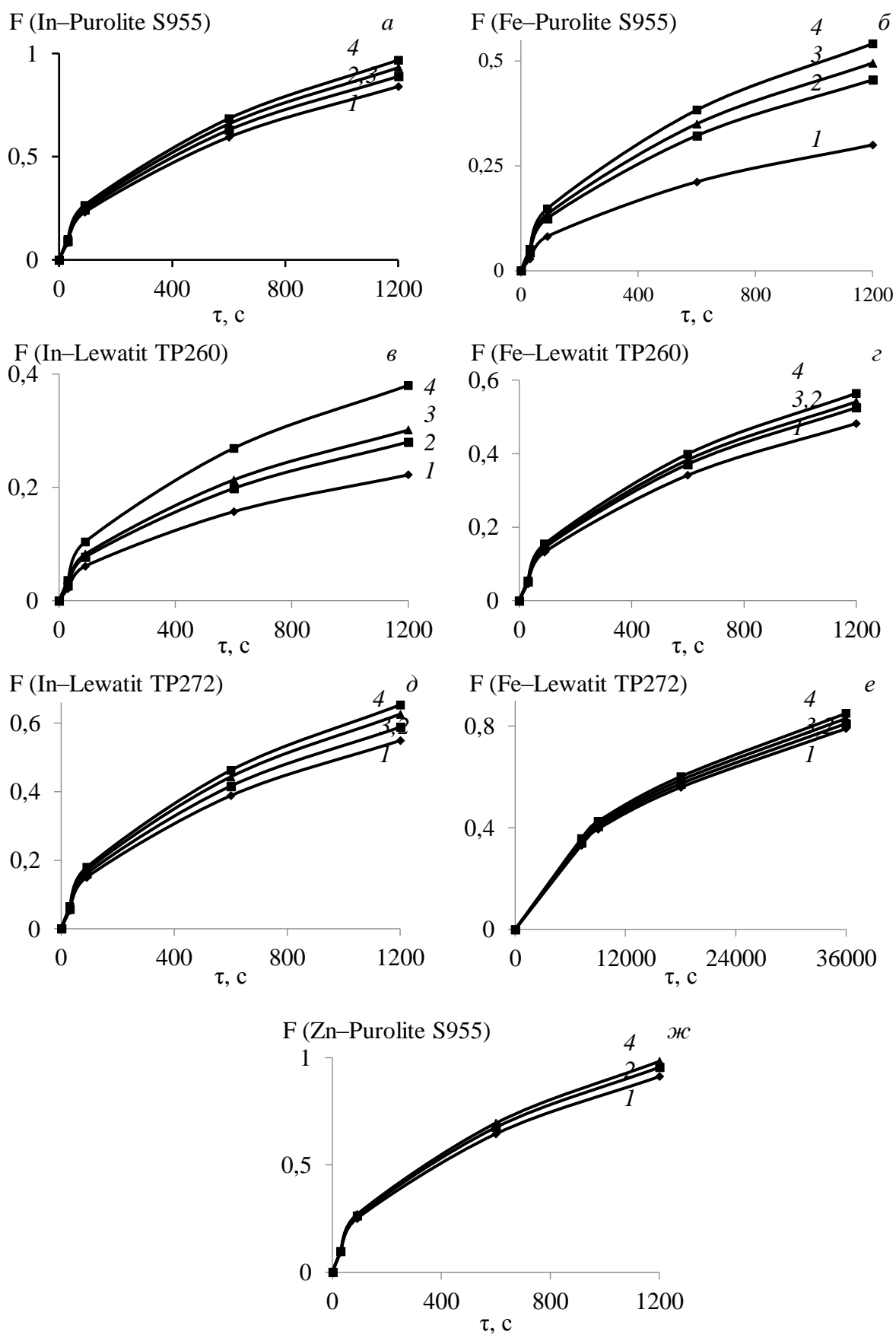


Рисунок 2.11. – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов индия (а, в, д); железа(III) (б, г, е), цинка (ж) на смолах Purolite S955 (а, б, ж), Lewatit TP260 (в, г), Lewatit TP272 (д, е) при температуре, К: 1 – 298; 2 – 308; 3 – 318; 4 – 328

Полученные экспериментальные данные обрабатывали с использованием уравнений, учитывающих влияние внешней (пленочной), внутренней (гелевой) диффузии и стадии химической реакции. Поскольку сорбция на ионообменных смолах является сложным и многостадийным процессом, обычно выявляют лимитирующую стадию, которая определяет общую скорость процесса [118]. Для определения лимитирующей стадии кинетики сорбции экспериментальные данные обработали по уравнению (2.9), которое характерно для внешнеллимитируемых процессов когда скорость сорбции металлов определяется диффузией ионов в жидкостной пленке, окружающей частицы смолы [120, 121]:

$$\ln(1 - F) = -\gamma\tau, \quad (2.9)$$

где $F = \alpha_\tau/\alpha_\infty$ – относительная степень сорбции; γ – константа скорости внешней диффузии; τ – продолжительность процесса, с; α_τ – сорбция на момент τ , ммоль/г.

Кривые зависимости $-\ln(1 - F) = f(\tau)$ при разной температуре представлены на рис.2.12. В начальный период (при малых значениях F) зависимость линейна, и аппроксимируется с уравнением (2.9). При увеличении F кривые становятся нелинейными – на них появляются изломы, что свидетельствует об увеличении влияния внутридиффузионного массопереноса в сорбционный процесс при некоторой степени заполнения смолы. В целом, процесс протекает в смешаннодиффузионном режиме, когда контролируется диффузией в пленке раствора и в зерне сорбента [122].

Доказательством того, что стадией, лимитирующей сорбцию, является внутренняя диффузия, служит соблюдение прямолинейной зависимости в координатах « $F-\tau^{1/2}$ », спустя некоторое время после начала процесса (рис. 2.13).

Значения коэффициента гелевой диффузии ионов металлов (D_r , см²/с) и константы скорости внутренней диффузии (B , с⁻¹) рассчитывали по формулам:

$$D_r = \pi F^2 r_0^2 / 36\tau, \quad (2.10)$$

$$B = D_r \pi^2 / r_0^2 \quad (2.11)$$

где r_0 – радиус зерна ионообменных смол, см.

На скорость диффузии ионов металлов в фазе смолы оказывают влияние такие факторы, как радиус гидратированного иона, его заряд и подвижность.

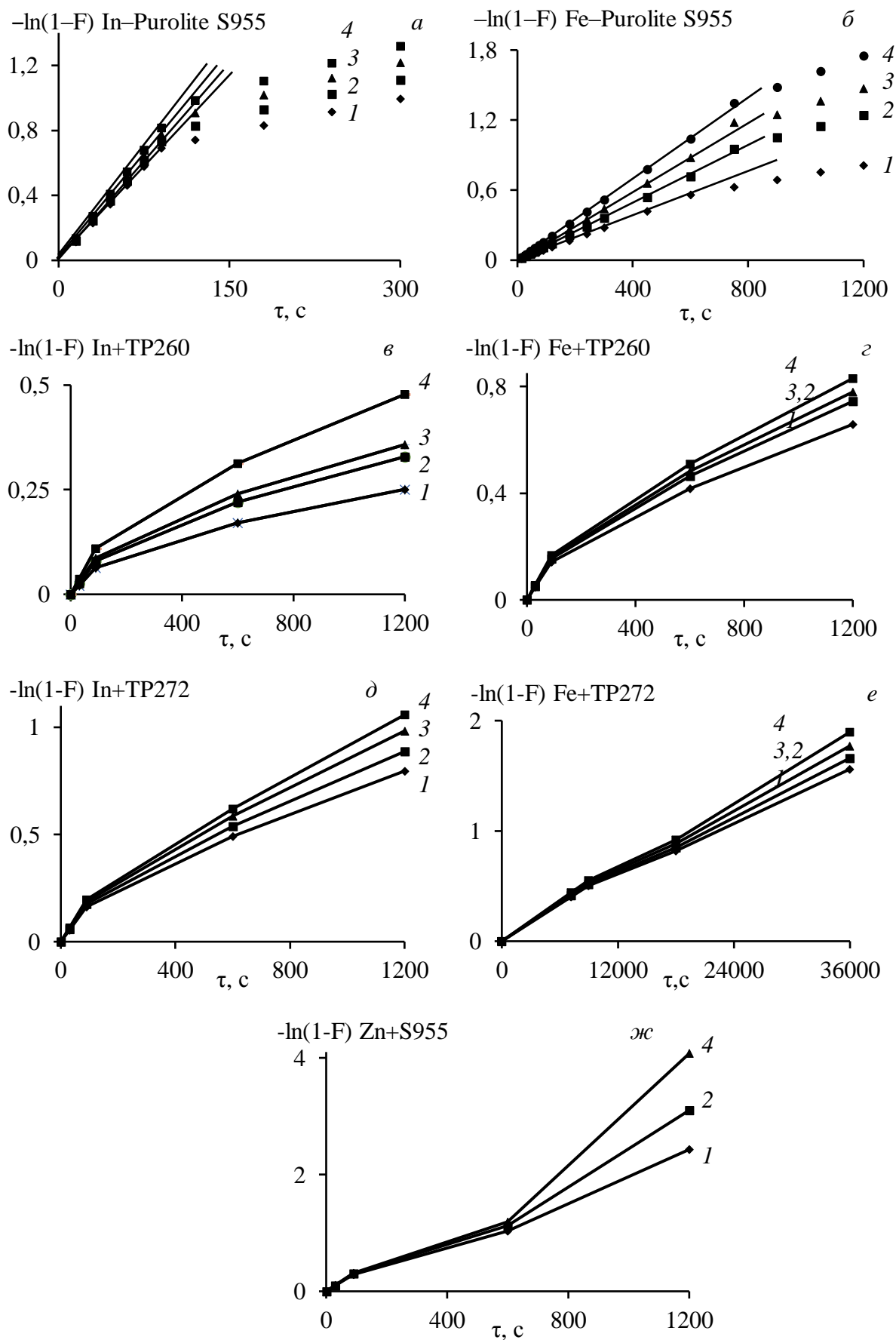


Рисунок 2.12. – Зависимость « $-\ln(1-F) - \tau$ » для сорбции ионов индия (а, в, д); железа(III) (б, г, е), цинка (ж) на смолах Purolite S955 (а, б, ж), Lewatit TP260 (в, г), Lewatit TP272 (д, е) при температуре, К: 1 – 298; 2 – 308; 3 – 318; 4 – 328

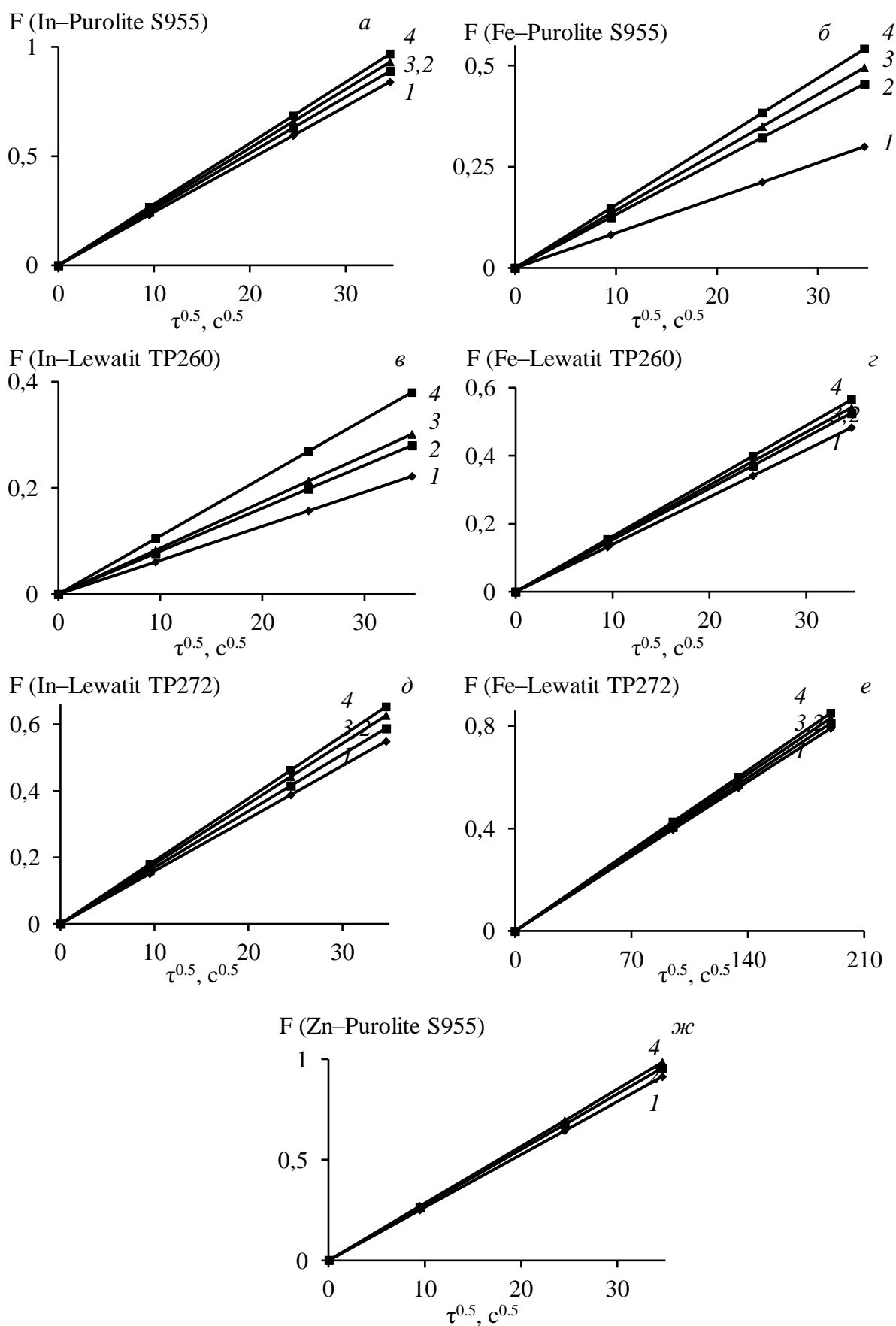


Рисунок 2.13. – Зависимость « $F - \tau^{0.5}$ » для сорбции ионов индия (*a, в, д*); железа(III) (*г, д, е*) и цинка (*ж*) на смолах Purolite S955 (*a, б, ж*), Lewatit TP260 (*в, г*), Lewatit TP272 (*д, е*) при температуре, К: 1 – 298; 2 – 308; 3 – 318; 4 – 328

В частности, сродство ионов к сорбенту снижается в строгом соответствии с уменьшением кристаллографического размера, увеличением заряда и, как следствие, с увеличением радиуса гидратированного иона [123]. Приведенные в табл.2.8 данные показывают, что скорость внутренней диффузии зависит от величин гидратированных радиусов ($r_{\Gamma} \cdot 10^8$ см) [124, 125], а исследованные катионы по значению коэффициента диффузии D_{Γ} расположены в убывающий ряд:

$$\text{Zn}^{2+} (3,2-3,4) > \text{In}^{3+} (4,6-4,9) > \text{Fe}^{3+} (5,1-5,4).$$

Таблица 2.8 – Значения коэффициента гелевой (внутренней) диффузии

T, K	$D_{\Gamma} \cdot 10^8, \text{см}^2/\text{с}$				
	Purolite S955			Lewatit TP272	
	In	Fe(III)	Zn	In	Fe(III)
298	3,88	0,49	4,57	3,51	0,24
308	4,34	1,14	5,01	4,02	0,25
318	4,76	1,35	–	4,56	0,27
328	5,15	1,61	5,31	4,96	0,28

Количество сорбированных ионов при внутридиффузионном процессе, как функция от времени, выражена уравнением:

$$F \cdot \alpha_{\infty} = k_{\Gamma} \tau^{1/2}, \quad (2.12)$$

где k_{Γ} – коэффициент скорости внутренней диффузии, ммоль/г·с^{0,5}.

Среди исследованных ионитов по совокупности величины констант скорости внешней и внутренней диффузии можно количественно отделить ионы индия и цинка от железа(III) на смоле Purolite S955; в меньшей степени этому соответствует сорбент Lewatit TP272; на ионите Lewatit TP260 константы скорости при диффузионно-контролируемом процессе, практически, одинаковы (табл. 2.9).

Таблица 2.9 – Значения параметров внешней (γ) и внутренней (B) диффузии

Константы скорости	T, K	Purolite S955			Lewatit TP260		Lewatit TP272	
		In	Fe(III)	Zn	In	Fe(III)	In	Fe(III)
$\gamma \cdot 10^3, 1/\text{с}$	298	2,90	0,96	3,20	0,70	1,58	1,81	0,056
	328	3,42	1,78	3,48	1,22	1,86	2,19	0,061
$B \cdot 10^3, 1/\text{с}$	298	0,51	0,43	0,56	0,21	0,41	0,64	0,039
	328	0,60	0,80	0,61	0,40	0,67	0,83	0,044

С учетом того, что изученные иониты являются комплексообразующими, можно предположить, что сорбция сопровождается комплексообразованием,

когда химическая реакция протекает достаточно медленно и может лимитировать общую скорость обмена противоионов [121]. Поэтому следующим этапом обработки кинетических кривых было применение моделей, позволяющих выявить вклад стадии химического взаимодействия в процесс сорбции: модели псевдопервого порядка; псевдовторого порядка; модифицированного второго порядка и Еловича (табл. 2.10) [126, 127].

Таблица 2.10 – Уравнения моделей химической кинетики

Модель	Интегральная форма уравнения ^{*)}
Псевдопервого порядка	$a_\tau = a_\infty(1 - e^{-k_1\tau})$
Псевдовторого порядка	$a_\tau = \tau / [1/(k_2 a_\infty) + (\tau/a_\infty)]$
Модифицированного второго порядка	$a_\tau = a_\infty[1 - 1/(b + k'_2\tau)]$
Еловича	$a_\tau = (1/\beta)\ln(1 + \alpha\beta\tau)$

^{*)} k_1 – константа скорости сорбции модели псевдопервого порядка, 1/с; k_2 – константа скорости сорбции модели псевдовторого порядка, 1/с; k'_2 – константа скорости сорбции модели модифицированного второго порядка, 1/с; b – параметр уравнения ($b \leq 1$); α – начальная скорость сорбционного процесса, г/(ммоль·с); β – константа уравнения Еловича, г/ммоль.

Кинетические уравнения моделей псевдопервого и псевдовторого порядка в линейной форме соответственно представлены в виде зависимостей: обратно пропорциональных « $\ln(a_\infty - a_\tau) - \tau$ » (рис. 2.14) и прямо пропорциональных « $\tau/a_\tau - \tau$ » (рис. 2.15). Значения параметров моделей псевдопервого и псевдовторого порядка приведены в табл. 2.11. Модели модифицированного второго порядка и Еловича не рассматривали, поскольку они в соответствии с коэффициентом детерминации (R_i^2) с меньшей точностью описывают экспериментальные данные, чем зависимости (2.13) и (2.14) [128].

$$\ln(a_\infty - a_\tau) = \ln a_\infty - k_1\tau \quad (2.13)$$

$$\tau/a_\tau = 1/(k_2 a_\infty) + (1/a_\infty)\tau \quad (2.14)$$

Как видно из полученных данных кинетические уравнения моделей псевдопервого и псевдовторого порядка достаточно удовлетворительно описывают экспериментальные данные ($R_i^2 > 0,95$), а разница между коэффициентами детерминации для зависимостей « $\ln(a_\infty - a_\tau) - \tau$ » и « $\tau/a_\tau - \tau$ » невелика.

Уравнение модели псевдопервого порядка (2.13) идентично уравнению для пленочной диффузии (2.9). Однако в случае диффузии в пленке скорость процесса

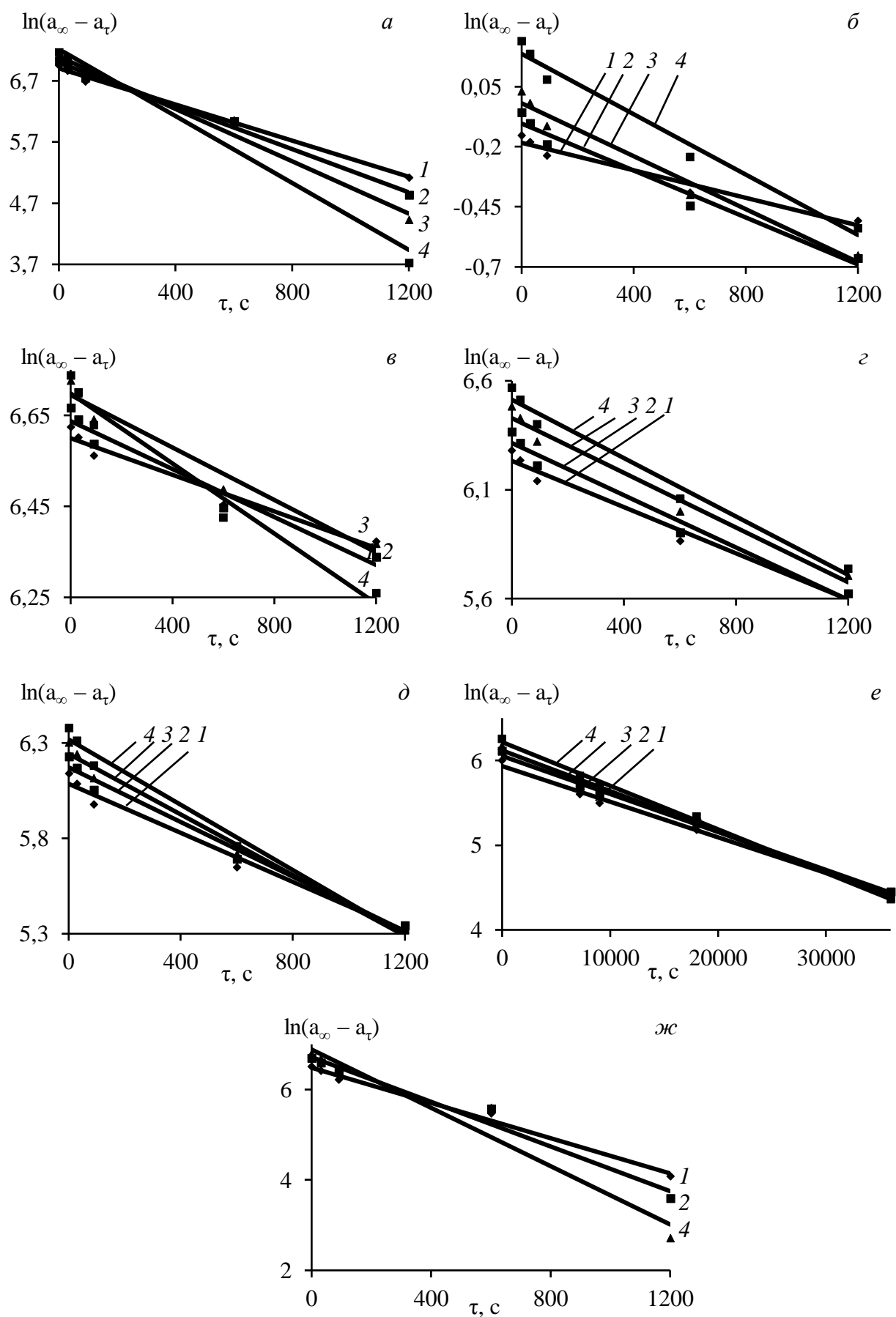


Рисунок 2.14. – Зависимости « $\ln(a_\infty - a_\tau) - \tau$ » для сорбции ионов индия (а, в, д); железа(III) (з, д, е) и цинка (ж) на смолах Purolite S955 (а, б, ж), Lewatit TP260 (в, з), Lewatit TP272 (д, е) при температуре, К: 1 – 298; 2 – 308; 3 – 318; 4 – 328

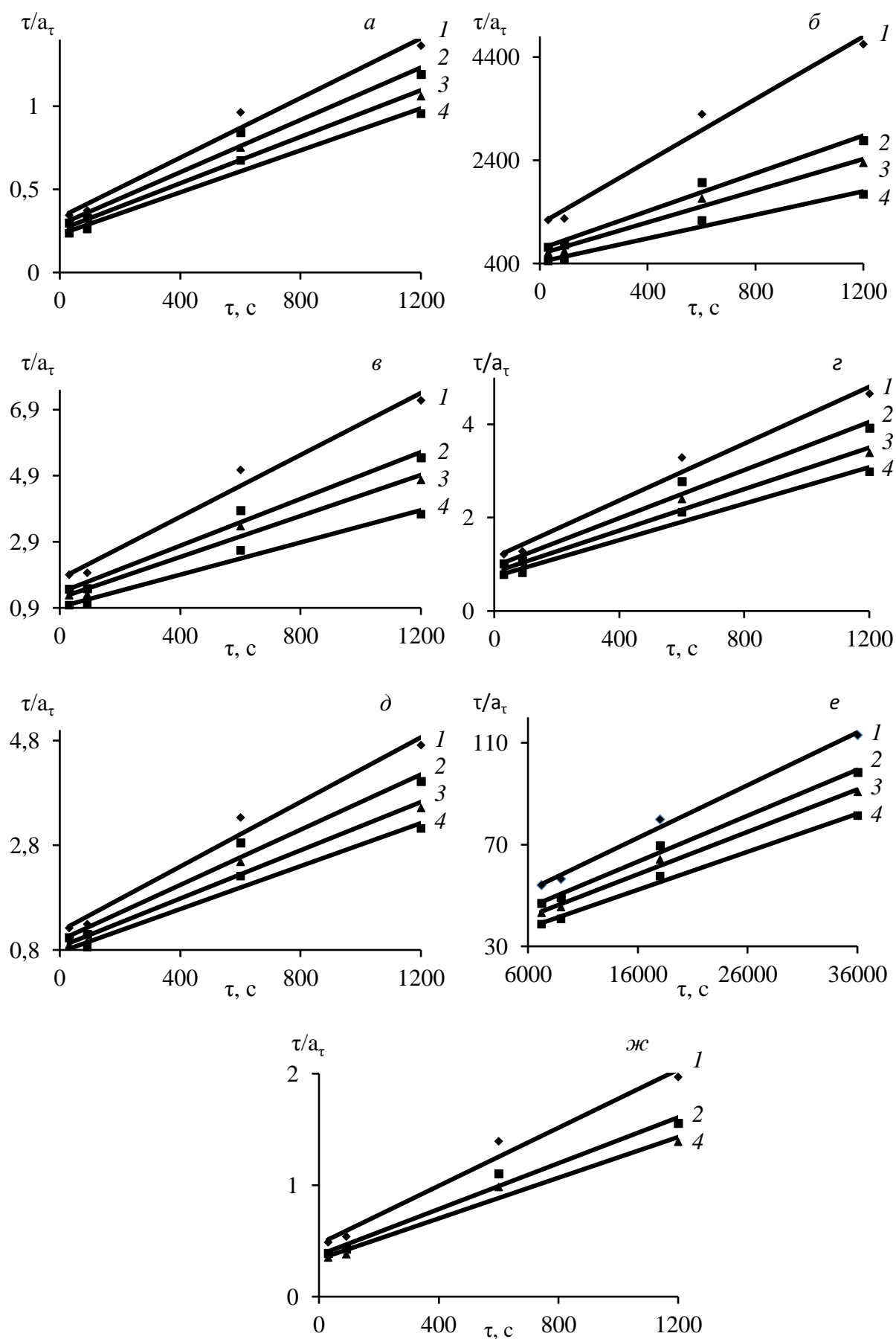


Рисунок 2.15. – Зависимости « $\tau/a_\tau - \tau$ » для сорбции ионов индия (*a*, *в*, *д*); железа(III) (*г*, *д*, *е*) и цинка (*жс*) на смолах Purolite S955 (*a*, *б*, *жс*), Lewatit TP260 (*в*, *г*), Lewatit TP272 (*д*, *е*) при температуре, К: 1 – 298; 2 – 308; 3 – 318; 4 – 328

Таблица 2.11 – Параметры кинетических моделей сорбции ионов металлов

Система		Т, К	a_{∞} , ммоль/г	Псевдопервый порядок		Псевдовторой порядок	
				$k_1 \cdot 10^3$, 1/с	R_1^2	$k_2 \cdot 10^3$, 1/с	R_2^2
S955	In^{3+}	298	0,836	1,20	0,983	4,74	0,995
		308	0,903	1,44	0,987	7,45	0,998
		318	0,970	1,68	0,981	11,11	0,995
		328	1,037	2,16	0,989	17,02	0,990
	Fe^{3+}	298	0,601	0,32	0,907	0,77	0,990
		308	0,649	0,47	0,924	0,91	0,998
		318	0,698	0,58	0,931	1,11	0,995
		328	0,746	0,63	0,928	1,26	0,993
	Zn^{2+}	298	0,667	1,91	0,991	8,12	0,993
		308	0,807	2,53	0,977	10,76	0,992
		328	0,881	3,24	0,953	13,77	0,989
TP260	In^{3+}	298	0,752	0,201	0,956	0,229	0,966
		308	0,786	0,264	0,960	0,314	0,974
		318	0,834	0,288	0,963	0,349	0,977
		328	0,843	0,385	0,967	0,497	0,984
	Fe^{3+}	298	0,534	0,531	0,974	0,734	0,995
		308	0,582	0,600	0,978	0,872	0,997
		318	0,653	0,628	0,979	0,936	0,997
		328	0,712	0,671	0,980	1,03	0,998
TP272	In^{3+}	298	0,464	0,642	0,979	0,967	0,998
		308	0,507	0,716	0,982	1,14	0,998
		318	0,545	0,795	0,985	1,34	0,997
		328	0,588	0,855	0,987	1,51	0,995
	Fe^{3+}	298	0,403	0,042	0,993	0,114	0,990
		308	0,451	0,045	0,995	0,131	0,990
		318	0,477	0,048	0,996	0,152	0,990
		328	0,521	0,052	0,996	0,179	0,990

зависит от размера частиц сорбента и толщины пленки. Если же лимитирующей стадией является химическая реакция, то скорость сорбции не зависит от этих факторов и определяется только концентрацией ионов и температурой. Поэтому когда кинетика процесса сорбции описывается моделью псевдопервого порядка преобладает взаимодействие «сорбент–сорбат».

Как и модель псевдопервого порядка, модель псевдовторого порядка допускает, что химическая реакция обмена лимитирует процесс сорбции. Предполагается, что реакция между сорбатом и функциональной группой

сорбента является реакцией второго порядка при наличии в системе заметного взаимодействия «сорбат–сорбат» [126]. Таким образом, стадия химического взаимодействия ионов редких и тяжелых цветных металлов с функциональными группами сорбента и между собой вносит вклад в общую скорость процесса.

Кажущуюся энергию активации (ΔE , кДж/моль) сорбционного процесса определяли из зависимости $\ln k_i = f(T^{-1})$ с использованием констант скорости моделей псевдопервого и псевдовторого порядка путем графического решения уравнений

$$k_{i(j)} = k_{0(i)} \exp[-\Delta E / (RT_{(j)})] \quad (2.15)$$

$$\ln k_{i(j)} = \ln k_{0(i)} - \Delta E / (RT_{(j)}) \quad (2.16)$$

с применением метода наименьших квадратов.

Расчетным методом значения кажущейся энергии активации можно определить по формуле

$$\Delta E = \{R \cdot \ln[(k_{i(1)})/k_{i(2)}] \cdot T_{(1)} \cdot T_{(2)}\} / (T_{(2)} - T_{(1)}) \quad (2.17)$$

Результаты исследований по определению кажущейся энергии активации при сорбции ионов металлов на синтезированных смолах представлены в табл. 2.12 и на рис. 2.16.

Таблица 2.12 – Энергия активации кинетических моделей сорбции ионов металлов

Система		Псевдопервый порядок			Псевдовторой порядок		
		$k_{0(1)}$, 1/с	$R_{(1)}^2$	$-\Delta E$, кДж/моль	$k_{0(2)}$, 1/с	$R_{(2)}^2$	$-\Delta E$, кДж/моль
S955	In^{3+}	0,521	0,952	15,9	254,3	0,999	34,6
	Fe^{3+}	0,567	0,932	18,3	0,188	0,995	13,3
	Zn^{2+}	0,532	0,960	14,3	2,238	0,959	14,3
TP260	In^{3+}	0,161	0,963	17,6	0,661	0,963	21,0
	Fe^{3+}	0,0063	0,966	6,3	0,027	0,972	9,2
TP272	In^{3+}	0,015	0,996	7,8	0,133	0,998	12,1
	Fe^{3+}	0,0004	0,995	5,8	0,015	0,996	12,2

Исходя из значений изменения величины энергии активации ($-\Delta E < 50$ кДж/моль), можно предположить, что стадией, лимитирующей скорость процесса сорбции являются диффузионные процессы, а не химическое взаимодействие функциональных групп исследованных смол с ионами металлов.

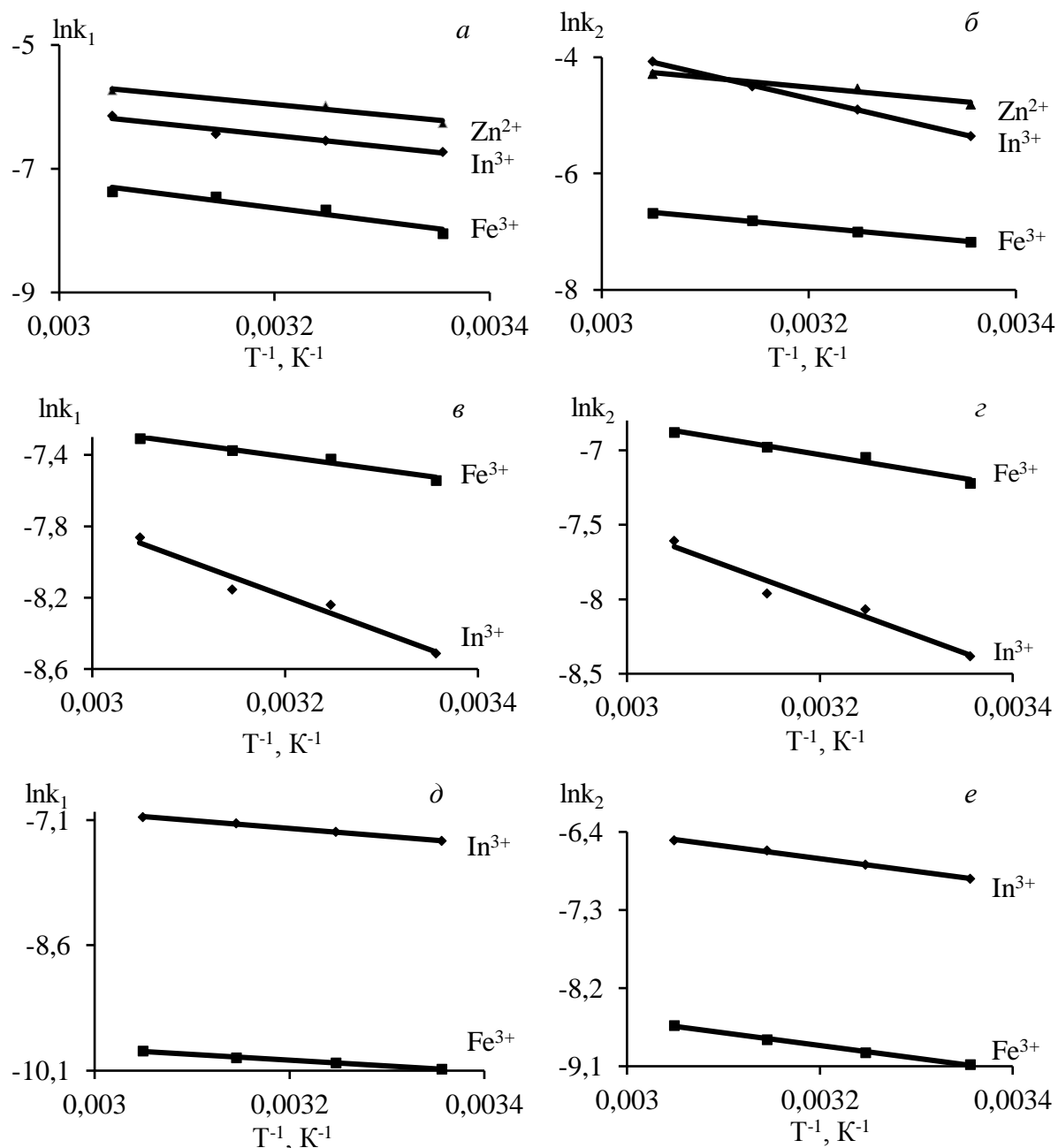


Рисунок 2.16. – Зависимости « $\ln k_1 - T^{-1}$ » и « $\ln k_2 - T^{-1}$ » для сорбции ионов индия, железа(III) и цинка на смолах Purolite S955 (*a*, *б*), Lewatit TP260 (*в*, *г*), Lewatit TP272 (*д*, *е*)

Повышение значений коэффициентов разделения ионов металлов на смоле S955 ($D_p = 2,8-7,15$) может быть достигнуто за счет повышения кислотности многокомпонентного раствора (~ 100 г/дм³ H_2SO_4) и оптимизации продолжительности проведения процесса ($\tau \approx 25$ мин).

2.4.2. Термодинамические функции при сорбции металлов на слабокислотных катионитах

Кинетические кривые адсорбции ионов металлов на слабокислотных катионитах при различных температурах позволили определить температурную зависимость константы скорости реакции (табл. 2.11). По зависимости константы скорости реакции k_1 из модели псевдопервого порядка от температуры (T , К) рассчитали термодинамические характеристики процесса активации согласно теории активированного комплекса (ТАК) или переходного состояния, через которое проходят реагирующие частицы, превращаясь в продукты реакции [129]. с помощью уравнений Аррениуса и Вант-Гоффа [130, 131]:

$$k^{\#}/T = k_o^{\#} \exp(-E_a / RT), \quad (2.18)$$

где $k^{\#}$ – константа скорости реакции в теории активированного комплекса; E_a – энергия активации, Дж/моль; $k_o^{\#} = (k \cdot e/h) \cdot \exp(\Delta S^{\#}/R)$ – предэкспоненциальный множитель: k – постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); h – постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); R – газовая постоянная ($8,314$ Дж/моль·К); e – элементарный электрический заряд ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл); $\Delta S^{\#}$ – энтропия активации, равная изменению энтропии при образовании активированных комплексов (Дж/моль·К).

После логарифмирования уравнения (2.17) получено уравнение прямой: $\ln(k^{\#}/T) = \ln k_o^{\#} - (E_a / R) \cdot T^{-1}$ в координатах « $\ln(k^{\#}/T) - T^{-1}$ », из которого графическим способом определены значения $k_o^{\#}$ и E_a (рис. 2.18 а), а также полиномиальные зависимости $k^{\#}/T$ от T^{-1} (табл. 2.15). Зная $k_o^{\#}$, можно определить $\Delta S^{\#}$ расчетным путем: $\Delta S^{\#} = \ln(k_o^{\#} \cdot h / k \cdot e) \cdot R$.

Чтобы определить графическим методом величину $\Delta S^{\#}$ уравнение Аррениуса (2.18), с учетом изобары Вант-Гоффа $d(\ln k)/dT = E_a/RT^2$, представили в виде:

$$\ln(k^{\#}/T) = \ln(k \cdot e/h) + \Delta S^{\#}/R - E_a/RT, \quad (2.19)$$

$$\ln(k^{\#} \cdot h / T \cdot k \cdot e) = y^{\#} = \Delta S^{\#}/R - (E_a/R) \cdot T^{-1} \quad (2.20)$$

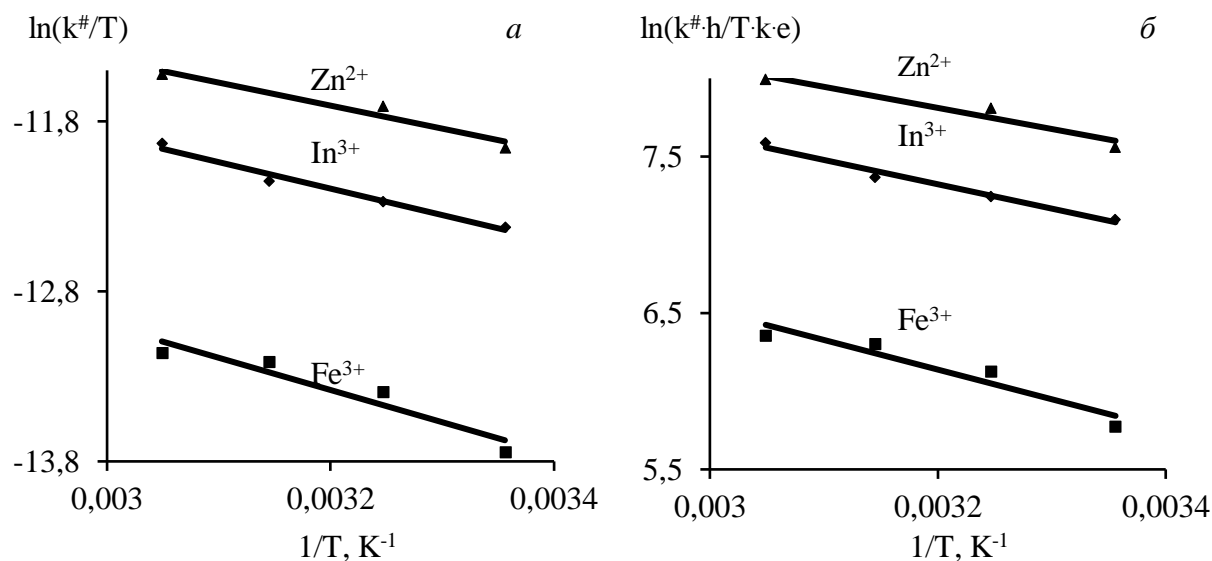


Рисунок 2.17. – Зависимости « $\ln(k^{\#}/T) - T^{-1}$ » (a) и « $\ln(k^{\#}h/Tk \cdot e) - T^{-1}$ » (б) при сорбции ионов металлов на смоле S955

Таблица 2.13 – Уравнения активации при сорбции металлов на слабокислотных катионитах

Me	Уравнение $\ln(k^{\#}/T) = f(T^{-1})$	R^2	$k_o^{\#} \cdot 10^4, K^{-1} \cdot c^{-1}$	$E_a, кДж/моль$
Purolite S955				
In^{3+}	$\ln(k^{\#}/T) = -1556,587 \cdot T^{-1} - 7,215$	0,978	7,358	$12,94 \pm 0,004$
Fe^{3+}	$\ln(k^{\#}/T) = -1894,894 \cdot T^{-1} - 7,317$	0,909	6,645	$15,75 \pm 0,005$
Zn^{2+}	$\ln(k^{\#}/T) = -1352,698 \cdot T^{-1} - 7,379$	0,939	6,243	$11,25 \pm 0,004$
Lewatit TP260				
In^{3+}	$\ln(k^{\#}/T) = -1676,109 \cdot T^{-1} - 8,575$	0,949	1,888	$13,94 \pm 0,006$
Fe^{3+}	$\ln(k^{\#}/T) = -421,482 \cdot T^{-1} - 11,807$	0,899	0,0745	$3,51 \pm 0,002$
Lewatit TP272				
In^{3+}	$\ln(k^{\#}/T) = -633,049 \cdot T^{-1} - 10,919$	0,990	0,1812	$5,26 \pm 0,006$
Fe^{3+}	$\ln(k^{\#}/T) = -377,205 \cdot T^{-1} - 14,513$	0,987	0,005	$3,14 \pm 0,002$

В координатах « $\ln(k^{\#}h / Tk \cdot e) - T^{-1}$ » получены прямолинейные полиномы (табл.2.16), из которых графическим способом определены значения $\Delta S^{\#}$ (рис. 2.17б), а затем энтальпия активации ($H^{\#}$) активации и энергия Гиббса активации ($\Delta G^{\#}$) активации:

$$H^{\#} = E_a - RT, \quad (2.21)$$

$$\Delta G^{\#} = \Delta H^{\#} - T \Delta S^{\#} \quad (2.22)$$

При сорбции ионов металлов выявлены невысокие значения энергии активации $E_a < 15$ кДж/моль (табл. 2.13), типичные для диффузионных механизмов.

Таблица 2.14 – Уравнения и термодинамические функции активации при сорбции металлов на слабокислотных катионитах

Me	Уравнение $y^\# = f(T^{-1})$	R^2	$\Delta H^\#, \text{ кДж/моль}$	$\Delta S^\#, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$	$-\Delta G^\#, \text{ кДж/моль}$
Purolite S955					
In^{3+}	$y^\# = -1556,463 \cdot T^{-1} + 12,304$	0,978	10,46	102,29	20,02
Fe^{3+}	$y^\# = -1895,93 \cdot T^{-1} + 12,205$	0,908	13,28	101,46	17,20
Zn^{2+}	$y^\# = -1349,223 \cdot T^{-1} + 12,129$	0,938	8,74	100,88	21,74
Lewatit TP260					
In^{3+}	$y^\# = -1676,233 \cdot T^{-1} + 10,944$	0,949	11,46	90,98	15,65
Fe^{3+}	$y^\# = -423,440 \cdot T^{-1} + 7,718$	0,897	1,032	64,13	18,08
Lewatit TP272					
In^{3+}	$y^\# = -633,049 \cdot T^{-1} + 8,599$	0,990	50,15	71,50	–
Fe^{3+}	$y^\# = -377,205 \cdot T^{-1} + 5,0055$	0,987	0,658	41,62	11,74

Положительные значения изменения энтальпии активации $\Delta H^\#$ свидетельствуют об эндотермическом характере сорбции ионов металлов на исследованных слабокислотных катионитах.

Величина $\Delta S^\#$ определяется вероятностью перехода диффундирующего иона из одного положения равновесия в соседнее, связанного с перераспределением энергии в структуре, образованной сорбированным ионом, функциональной группой матрицы, самой матрицы и молекулами воды по степеням свободы: поступательной, колебательным, вращательным и электронной. Положительная величина изменения энтропии активации свидетельствует, что изменение величины $\Delta S^\#$ связано с разрушением гидратных оболочек у ионов металлов. Для моделей сорбции псевдопервого порядка выявлена зависимость возрастания значений $\Delta S^\#$ в ряду $\text{Zn}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{In}^{3+}$, в соответствие с увеличением радиуса гидратированного катиона, $r \cdot 10^{-8}$ см: 3,2 (Zn^{2+}); 4,9 (In^{3+}).

Изменение энергии активации Гиббса активации ($-\Delta G^\#$) колеблется в интервале 12–22 кДж/моль, и не связано с различием констант скорости процесса сорбции для моделей псевдопервого и псевдовторого порядка (табл. 2.14).

2.4.3. Двухкомпонентная система «индий–железо(III)»

Исследования по сорбции ионов металлов в системе «индий – железо(III) – Purolite S955» проводили из растворов (состав, г/дм³: 0,61 In³⁺; 0,23 Fe³⁺; 4,0 H₂SO₄) при соотношении Ж:Т = 200 и температуре 298–328 К. Выявленные параметры процесса сорбции и полученные графические зависимости представлены в табл. 2.15 и на рис. 2.18.

Таблица 2.15 – Параметры сорбции в системе «индий – железо(III) – Purolite S955» при 298 К

Коэффициент гелевой диффузии $D_g \cdot 10^8, \text{см}^2/\text{с}$		Константа скорости внешней диффузии $\gamma \cdot 10^3, 1/\text{с}$		Константа скорости внутренней диффузии $k_i \cdot 10^3, 1/\text{с}$	
Индий	Железо(III)	Индий	Железо(III)	Индий	Железо(III)
4,21	1,71	7,70	0,93	1,36	0,42
Элемент	$a_\infty,$ ммоль/г	Псевдопервый порядок		Псевдовторой порядок	
		$k_1 \cdot 10^3, 1/\text{с}$	R_1^2	$k_2 \cdot 10^3, 1/\text{с}$	R_2^2
Индий	0,8362	1,18	0,983	4,74	0,995
Железо(III)	0,6016	0,30	0,907	0,77	0,989

При сорбции из бинарного раствора металлов показатели процесса, а именно: статическая обменная емкость смолы Purolite S955, коэффициент гелевой диффузии, константы скорости внешней и внутренней диффузии, больше для индия, чем для железа(III) как и в случае монорастворов.

Кинетика сорбции ионов индия и железа(III) адекватно описывается моделями как первого, так и второго порядка, исходя из величин коэффициента детерминации ($R_i^2 > 0,9$).

Значения константы скорости k_1 в четыре раза выше для индия по сравнению с железом(III), а величины k_2 различаются в шесть раз. В результате насыщение Purolite S955 ионами индия происходит за 90 мин, ионами железа(III) гораздо дольше – за 180 мин (рис. 2.18).

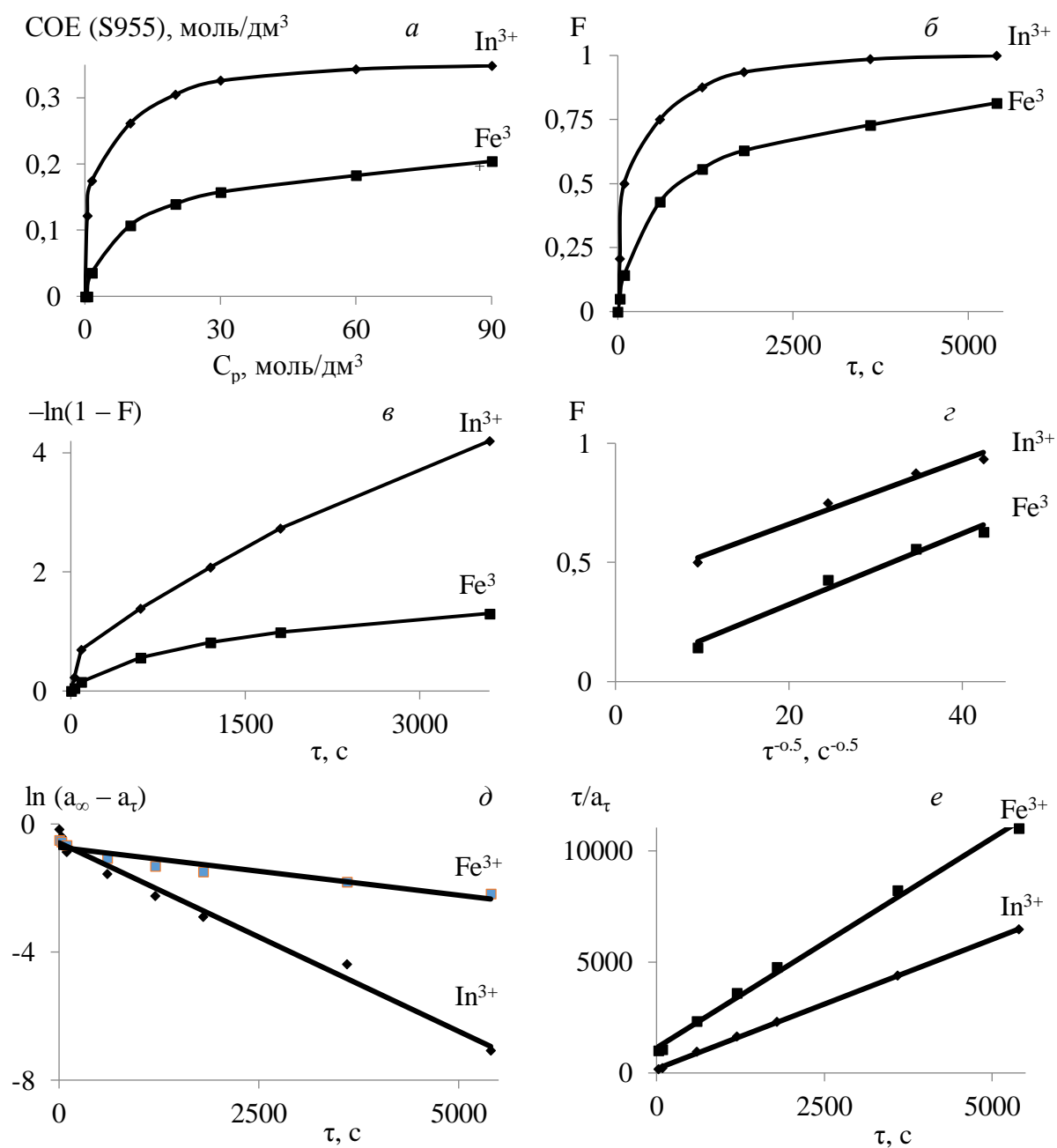


Рисунок 2.18. – Зависимости: a – «COE – C_p »; b – « F – τ »; c – « $-\ln(1 - F) - \tau$ »; d – « $F - \tau^{-0.5}$ »; e – « $\ln(a_\infty - a_\tau) - \tau$ »; f – « $\tau/a_\tau - \tau$ », для сорбции ионов металлов в системе « $\text{In}^{3+} - \text{Fe}^{3+} - \text{Purolite S955}$ » при температуре 298 K

2.5. ИК-спектры и электронная микроскопия полифункциональных синтетических смол

На примере полифункционального катионита Purolite S955 исследуем ИК-спектры образцов исходной смолы (табл. 2.1), а также насыщенных ионами цинка, железа(III) и индия (табл.2.16, рис.1-5 Приложение I).

Полистирольная матрица смолы имеет следующие частоты колебаний, см^{-1} : 3625, 3059, 3024, 2920, 2848, 2186, 2158, 2149, 2126, 2004, 1990, 1955, 1944, 1802, 1600, 1583, 1492, 1451, 1372, 1181, 1154, 1068, 1027, 963, 905, 840, 748, 695, 621, 537, 454, 418.

В спектре исходного катионита S955 сохранились следующие частоты колебаний матрицы см^{-1} : 3625, 3059, 3024, 2928, 2848, 1802, 1600, 1447, 1372, 1027, 905, 537, 454, 418. Появились дополнительные линии и полосы отражения вследствие присутствия в структуре сорбента различных функциональных групп:

- карбоксильные $-\text{COOH}$, см^{-1} : 3356–3175 (валентные колебания связанной $-\text{O}-\text{H}$); 1700–1653 (валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ в недиссоциированных $-\text{COOH}$ -группах); 1575–1550 (антисимметричные (ν_{as}) валентные колебания $-\text{COO}-$ группы); 1421 (симметричным (ν_{s}) валентным колебаниям $-\text{COO}-$ группы); 1075 (валентные колебания $-\text{C}-\text{OH}$);

- дифосфоновые $(-\text{PO}_3\text{H}_2)_2$, см^{-1} : 2700-2650 (валентные колебания связанной $-\text{O}-\text{H}$); 1195 (валентные колебания $-\text{P}-\text{O}-$); 1122 (валентные колебания $-\text{P}=\text{O}$); 1000 (валентные колебания $-\text{P}(\text{OH})_2$); 829, 770, 668 (деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$);

- сульфоновые $(-\text{SO}_3\text{H})$, см^{-1} : 3735 (валентные колебания свободной $-\text{O}-\text{H}$); 1400, 1335 (антисимметричные (ν_{as}) валентные колебания $-\text{SO}_2$ -группы); 1130 (симметричные (ν_{s}) валентные колебания $-\text{SO}_2$ -группы); 1045 (валентные колебания $-\text{S}=\text{O}$); 605 (валентные колебания $-\text{C}-\text{S}-$).

В спектре смолы, содержащей цинк, появились дополнительные полосы в

Таблица 2.16 – Характеристические частоты положения групп атомов смолы Purolite S955

полистирол	Частоты колебаний, см ⁻¹				Отнесение колебаний
	S955(исход.)	S955+Zn	S955+Fe(III)	S955+In	
–	3735	–	–	–	ν^* O–H
3625					матрица
–	3356–3175	3334	3334	3334	ν O–H
–	2700–2650	–	–	–	ν O–H
3059, 3024 2920, 2848					матрица
–	–	2393–2350	2360–2325	2362–2325	ν –P–H–
–	–	2287	2287	2287	ν^{**}_{as} =C=O
–	–	2186–1987	2182–1985	2187–1968	ν C=O
1802					матрица
–	1700–1653	1655	1651	1652	ν C=O
1600					матрица
–	1575–1550	1552	1555	1558	ν_{as} –COO ν –C=O
–	1493	1492	1490	1489	δ_{as} CH ₃ ножнич. CH ₂
1447					матрица
–	1412	1412	1412	1412	ν^{***}_s –COO
1372					матрица
–	1335	–	–	–	ν_{as} –SO ₂
–	1195	1195	1195	1195	ν –P–O–
–	1130	1130	1130	1130	ν_s –SO ₂
–	1123	1123	1123	1123	ν –P=O
–	1075	1080	1079	1078	ν –C–OH
–	1045	–	–	–	ν –S=O
1027					матрица
–	1000	1004	1003	1004	ν –P(OH) ₂
905					матрица
–	829, 770, 668	829, 770, 668	829, 770, 668	828, 771, 668	δ^{****} C–H
–	605, 555	605, 555	605, 547	603, 548	ν –C–S
542					матрица

колебания: * валентные; ** антисимметричные; *** симметричные; **** деформационные

интервале 2393–1987 см⁻¹, которых не было в исходном катионите, а именно, см⁻¹: 2393–2350 (валентные колебания –P–H–); 2287 (антисимметричные (ν_{as}) валентные колебания =C=O-группы) и 2186–1987 (валентные колебания C=O, характерные для карбониллов металлов, типа Me_x(CO)_y, где Me = Ni, Fe, Zn и др.; x = 1–2; y = 4–9 [132]).

После сорбции железа(III) выявлены следующие дополнительные пики и полосы, см^{-1} : 2360–2325 (валентные колебания —P—H—); 2287 (антисимметричные (ν_{as}) валентные колебания =C=O -группы) и 2182–1985 (валентные колебания C=O в составе карбониллов железа).

После сорбции индия в спекте смолы Purolite S955 присутствуют пики и полосы, см^{-1} : 2362–2325 (валентные колебания —P—H— по интенсивности сильнее, чем в случае с цинком и железом); 2287 (антисимметричные (ν_{as}) валентные колебания =C=O -группы) и 2187–1968 (валентные колебания C=O в составе карбониллов индия).

Таким образом, при наличии в фазе смолы Purolite S955 цинка, железа(III) и индия в ИК-спектрах исследованных образцов, по сравнению с исходным катионитом, дополнительно активируются полосы и пики в среднечастотной области, см^{-1} : 2393–2325 (валентные колебания —P—H— , усиливающиеся от цинка к индию от слабой до средней интенсивности); 2287 (антисимметричные (ν_{as}) валентные колебания =C=O -группы слабой интенсивности) и 2187–1968 (валентные колебания C=O -группы средней интенсивности для карбониллов соответствующих металлов, типа $\text{Me}_x(\text{CO})_y$, где $\text{Me} = \text{Zn, Fe, In}$; $x = 1\text{--}2$; $y = 4\text{--}9$). В ИК-спектре исходной смолы S955 присутствуют пики слабой интенсивности, см^{-1} : 3735 (валентные колебания O—H сульфокислоты); 2700–2650 (валентные колебания O—H дифосфоновой кислоты); 1335 (антисимметричные валентные колебания —SO_2) и 1045 (валентные колебания —S=O), которые исчезают в образцах насыщенного металлами катионита. В интервале высокочастотных ($3356\text{--}3334 \text{ см}^{-1}$) и низкочастотных ($1700\text{--}540 \text{ см}^{-1}$) волновых чисел характеристические полосы и пики остаются одинаковыми у всех образцов смолы – как для исходного, так и для насыщенных металлами.

Исходя из данных спектроскопии вероятно, что при замещении противоионов водорода функциональных групп смолы S955 на ионы металлов по механизму ионного обмена более интенсивное взаимодействие, усиливающееся от цинка к индию, выявлено для дифосфоновых и карбоксильных (с возможным образованием карбониллов металлов) групп, меньшее – для сульфоновых групп. В

целом, при соблюдении баланса электронейтральности в насыщенном катионите между ионогенными группами и противоионами металлов не обнаружено признаков дополнительного химического взаимодействия в фазе смолы с образованием комплексных соединений цинка, железа и индия, что подтверждает ранее полученные данные о диффузионном механизме сорбции исследованных ионов металлов на полифункциональном катионите Purolite S955.

Исследование структуры поверхности на примере сорбента Purolite S955 проводили методом растровой электронной микроскопии на микроскопе «SUPRA 50VP – G34-SUPRA 50VP en 01» с системой энергодисперсионного микроанализа «INCA Energy + Oxford». Предварительная подготовка образцов не требовалась. Наличие в составе сорбента Purolite S955 фазы стирола и дивинилбензола обуславливает его малую электропроводность и, как следствие, способность поверхности заряжаться. Во избежание этого сканирование велось в режиме детектирования вторичных электронов при низком ускоряющем напряжении (до 5 кВ) и высоком вакууме (давление в камере 10^{-7} мм рт. ст.).

Электронно-микроскопические изображения поверхности композиционного сорбента Purolite S955 после сорбции ионов металлов из модельных растворов приведены в Приложении II на рис. 1–5.

Показано, что соединения металлов с ионогенными группами в составе композиционного сорбента S955 являются наноразмерными (рис. 1–5 а, 1 б).

Распределение сорбированных металлов по объему – от поверхности к центру зерен ионита S955, достаточно равномерное: суммарные спектры распределения элементов по линии диаметра зерен практически совпадают с исследованными спектрами в глубине зерен (рис. 1 в, 2–5 б).

На рис. 1 г–д приведены результаты определения содержания металлов на срезе гранулы сорбента через соответствующие спектры возбуждения (имп/с). На примере индия видно, что его содержание в различных точках матрицы колеблется ~ в 1,5 раза – от 360 до 540 имп/с. Относительная неравномерность распределения объясняется неупорядоченностью строения фазы смолы S955, представляющей собой сополимер стирола и дивинилбензола с вариабельным

распределением по размерам пор, содержащим ионогенные группы.

В целом, наличие равномерного распределения сорбируемых металлов по объему зерен сорбента S955 указывает на отсутствие негативного влияния стерических затруднений при сорбции изученных ионов металлов из поликомпонентных растворов, что подтверждается данными по кинетике процесса, определяемой смешанодиффузионным механизмом сорбции.

2.6. Выводы

1. Сорбция исследованных ионов металлов зависит от кислотности модельных растворов: для индия она протекает в широком диапазоне (4–750 г/дм³ H₂SO₄); извлечение цинка и железа(III) заметно снижается в диапазоне концентраций 4–150 г/дм³ H₂SO₄, что обуславливает большее сродство слабокислотных катионитов к индию при сорбции из многокомпонентных систем.

2. Изотермы сорбции для монораствора In, бинарных растворов In–Zn и In–Fe³⁺ удовлетворительно описываются уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра. Сродство сорбентов к индию выражено следующим образом: для монораствора индия – Purolite S955 > Lewatit TP260; для раствора «In–Zn» – Lewatit TP260 > Purolite S955 > Lewatit TP272; для раствора «In–Fe³⁺» – Purolite S955 > Lewatit TP260 > Lewatit TP272.

3. Выявлен ряд селективности исследованных ионов для слабокислотных сорбентов из растворов с концентрацией серной кислоты 4–20 г/дм³ H₂SO₄: In³⁺ > Fe³⁺ > Zn²⁺.

4. Изотерма сорбции из трехкомпонентного раствора «In–Fe³⁺–Zn» не имеет решения по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха вследствие конкурентной сорбции ионов; извлечение индия и железа(III) составляет более 98 %;

5. Извлечение элементов из модельных моно- и многокомпонентных растворов на исследованных ионитах удовлетворительно описывается моделями псевдопервого и псевдовторого порядка ($R_i^2 = 0,91-0,99$). Значения константы скорости сорбции ионов металлов для моделей псевдопервого (k_1) и псевдовторого порядка (k_2) растут с увеличением температуры раствора.

6. Исходя из величин константы скорости k_1 и k_2 , получены следующие ряды убыли сорбируемости исследованных ионов металлов на органических смолах: $Zn^{2+} > In^{3+} > Fe^{3+}$ (S955); $Fe^{3+} > In^{3+}$ (TP260); $In^{3+} > Fe^{3+}$ (TP272). Высокие значения константы скорости извлечения цинка, соизмеримые с индием, возможно объясняются меньшим размером двухвалентного катиона и снижением стерических затруднений при внутренней диффузии в фазе смолы. Для полифункциональных смол константы скорости сорбции индия k_1 и k_2 снижаются в ряду: Purolite S955 > Lewatit TP260 > Lewatit TP272.

7. Наибольшая скорость извлечения индия и цинка из растворов установлена для Purolite S955, а именно: время достижения равновесной концентрации индия составило 30 мин, а цинка ~ 25 мин. Количественная сорбция цинка на смолах Lewatit TP260 и Lewatit TP 272 не была зафиксирована в течение 72 часов.

8. Относительно невысокие значения энергии активации при сорбции исследованных катионов металлов на слабокислотных смолах ($-ΔE < 50$ кДж/моль) указывают на то, что стадией, лимитирующей скорость процесса сорбции являются диффузионные процессы, а не химическое взаимодействие функциональных групп исследованных смол с ионами металлов.

9. В соответствие с теорией активированного комплекса (ТАК) определены значения термодинамических функций для кинетических моделей сорбции псевдопервого порядка. При сорбции ионов металлов выявлены невысокие значения энергии активации $E_a < 15$ кДж/моль, типичные для диффузионных механизмов. Положительные значения изменения энтальпии активации ($ΔH^\# > 0$) свидетельствуют об эндотермическом характере сорбции ионов металлов на исследованных слабокислотных катионитах. Положительные величины

изменения энтропии активации ($\Delta S^\# > 0$) обусловлены процессом разрушением сольватных оболочек и дегидратацией ионов металлов и полярных групп сорбентов при ионообменном взаимодействии – процесс противоположный образованию жесткого циклического комплекса, когда $\Delta S^\# < 0$. Установлена зависимость возрастания значений $\Delta S^\#$ в ряду $Zn^{2+} < Fe^{3+} < In^{3+}$, в соответствие с увеличением радиуса гидратированного катиона, $r \cdot 10^{-8}$ см: 3,2 (Zn^{2+}); 4,9 (In^{3+}). Изменение энергии Гиббса активации ($-\Delta G^\# = 12-22$ кДж/моль) соответствует ионообменному механизму взаимодействия сорбтива с сорбентом и для смолы Purolite S955 возрастает от 17,2 до 21,74 кДж/моль по мере увеличения констант скорости процесса $k_{(1)}$ при 298 К от $0,32 \cdot 10^{-3}$ до $1,91 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ в ряду ионов металлов: $Fe^{3+} < In^{3+} < Zn^{2+}$.

10. По совокупности результатов исследований по сорбционному равновесию и кинетике ионного обмена на синтетических фосфорорганических ионитах наилучшими показателями отличается ионит Purolite S955, который был рекомендован для проведения испытаний на технологических растворах.

Глава 3. Сорбция индия на синтезированных полифункциональных смолах из технологических растворов

3.1. Сорбция в статических условиях

Проведен ряд исследований, направленных на определение статической обменной емкости (СОЕ) выбранного ранее сорбента Purolite S955 и его отечественного аналога – ионообменного материала НФ-19 компании ЗАО «Аксион-Редкие и Драгоценные металлы», рекомендованного для селективного извлечения индия из различных растворов, в том числе, с низкой концентрацией индия (0,1–0,15 г/дм³) и высоким содержанием кремния (~0,9 г/дм³).

Сорбцию индия проводили при Ж:Т = 10–100 из технологических растворов ОАО «Электроцинк» (исходный раствор и рафинат после экстракцию индия). Десорбцию индия вели раствором 300 г/дм³ HCl в статических условиях при Ж:Т = 30. Даны составы исходных растворов и фильтратов после сорбции (табл. 3.1) и элюатов после десорбции НФ-19 (табл. 3.2).

Таблица 3.1 – Результаты сорбции индия из технологических растворов на НФ-19

Наименование раствора	Концентрация в растворе, г/дм ³				
	In	Zn	Fe	Si	Cu
Исходный на экстракцию In	0,17	81,0	8,71	0,049	3,35
После сорбции (Ж:Т = 10)	0,015	70,6	8,28	0,032	2,96
После сорбции (Ж:Т = 50)	0,13	70,6	9,61	0,032	3,37
После сорбции (Ж:Т = 100)	0,17	66,2	9,53	0,036	3,38
Рафинат после экстракции In	0,012	80,4	7,93	0,042	3,12
После сорбции (Ж:Т = 10)	<0,005	68,9	7,84	0,036	2,79
После сорбции (Ж:Т = 50)	0,0073	70,8	8,91	0,036	3,19
После сорбции (Ж:Т = 100)	0,011	70,5	9,02	0,034	3,20

Определены значения СОЕ смолы НФ-19 по результатам сорбции и десорбции (табл. 3.3). Учитывая меньшую погрешность анализа элементов в

элюатах, значения COE рассчитаны по результатам десорбции.

Таблица 3.2 – Результаты десорбции смолы НФ-19

Сорбция на НФ-19 из раствора	Концентрация в элюате, г/дм ³				
	In	Zn	Fe	Si	Cu
Исходный раствор при Ж:Т = 50	0,14	0,075	0,55	<0,02	0,056
Исходный раствор при Ж:Т = 100	0,16	0,040	0,68	<0,02	0,068
Рафинат при Ж:Т = 50	0,0095	0,088	0,57	<0,02	0,075
Рафинат при Ж:Т = 100	0,012	0,058	0,78	<0,02	0,069

Таблица 3.3 – Значения COE для НФ-19 по сорбции/десорбции элементов

Раствор	COE сорбция/десорбция, ммоль/дм ³				
	In	Zn	Fe	Si	Cu
Исходный при Ж:Т = 50	17,4/36,6	>1000/34,4	– /295,4	30,3/21,4	– /26,4
Исходный при Ж:Т = 100	– /41,8	>1000/18,4	– /365,3	46,3/21,4	– /32,1
Рафинат при Ж:Т = 50	2,1/2,5	>1000/40,4	– /306,2	– /21,4	– /35,4
Рафинат при Ж:Т = 100	0,9/3,1	>1000/26,6	– /419,0	– /21,4	– /32,6

Для сравнения с сорбционными характеристиками НФ-19 в аналогичных условиях определены значения COE для смолы S955 (табл. 3.4, 3.5).

Таблица 3.4 – Результаты сорбции индия из технологических растворов на S955

Наименование раствора	Концентрация в растворе, г/дм ³				
	In	Zn	Fe	Si	Cu
Исходный на экстракцию In	0,22	87,5	9,65	0,045	3,24
После сорбции (Ж:Т = 10)	0,11	81,0	8,00	0,019	2,93
После сорбции (Ж:Т = 50)	0,20	84,0	9,20	0,034	3,11
Рафинат после экстракции In	0,015	83,8	8,90	0,02	3,00
После сорбции (Ж:Т = 10)	0,0067	77,3	7,56	0,033	2,74
После сорбции (Ж:Т = 50)	0,014	82,5	8,22	0,034	2,97

Таблица 3.5 – Результаты десорбции смолы S955

Сорбция на S955 из раствора	Концентрация в элюате, г/дм ³				
	In	Zn	Fe	Si	Cu
Исходный раствор при Ж:Т = 50	0,026	0,6	0,37	<0,02	0,027
Рафинат при Ж:Т = 50	0,0016	0,64	0,36	<0,02	0,024

Определены значения COE смолы S955 по результатам сорбции и десорбции из различных растворов (табл. 3.6). Значительная разница в значениях COE сорбции и десорбции в случае цинка обусловлена погрешностью анализа его содержания в исследуемых растворах. Поэтому, как и в случае с НФ-19, более информативными оказываются значения COE по результатам десорбции. Отметим, что значения COE десорбции по индию, меди, цинку, железу

согласуются с ранее полученными результатами.

Таблица 3.6 – Значения COE для S955 по сорбции/десорбции элементов

Раствор	COE сорбция/десорбция, ммоль/дм ³				
	In	Zn	Fe	Si	Cu
Исходный при Ж:Т = 50	8,7/7,6	>1000/305,4	402,9/220,8	– /23,7	102,3/14,2
Рафинат при Ж:Т = 50	0,4/0,5	993,9/326,2	608,8 /215	– /23,7	–23,6/12,6

Значения COE, полученные при десорбции смол НФ-19 (табл. 3.3) и S955 (табл. 3.6), свидетельствуют о большей сорбционной емкости НФ-19 по индию (в 4,9–5,4 раз), меди (в 1,9–2,8 раза) и железу (в 1,3–1,4 раза), при меньшей емкости по цинку (в 8-10 раз) по сравнению с S955.

Для выявления количественного распределения сорбированных элементов на смолах НФ-19 и S955 определено их содержание в твердой фазе атомно-абсорбционным методом (табл. 3.7). Насыщение смол проводили в статических условиях при Ж:Т = 100 в исходном растворе на экстракцию индия.

Таблица 3.7 – Состав смол после сорбции

Смола	Содержание, %			
	In	Zn	Fe	Cu
S955	0,11	2,01	3,29	0,14
НФ-19	0,59	0,6	3,25	0,62

Результаты по содержанию элементов в фазе смолы согласуются с данными по десорбции: большая сорбционная емкость НФ-19 по индию и меди, меньшая – по цинку, в сравнении с Purolite S955. При этом основным извлеченным компонентом после сорбции является железо, что может ограничивать применение исследованных смол.

Кроме того, провели исследование сорбционных характеристик ионитов Purolite S955, Lewatit TP260, Lewatit TP272 на исходном технологическом растворе и рафинате после экстракции индия (табл. 3.8), а также выявили влияние органической фазы (табл. 3.9) и кислотности рафината (табл. 3.10) на изменение COE смолы S955.

Для очистки рафината от органической фазы не менее, чем на 95 %, применили уголь марки «АГОВ» (Ж:Т = 10, продолжительность контакта 24 час).

Таблица 3.8 – Результаты сорбции элементов из технологических растворов

Раствор/Ионит	Концентрация, г/дм ³									
	In	Zn	Fe	Fe ²⁺	Cu	As	Al	Sb	Cd	Si
Раствор (исход.)	0,17	81,0	11,4	10,75	3,23	-	-	-	-	0,047
Purolite S955	0,22	87,5	10,8	10,16	3,34	-	-	0,027	-	-
Lewatit TP260	0,20	83,0	11,1	10,50	3,33	-	-	0,028	-	-
Lewatit TP272	0,25	76,8	10,8	10,28	3,34	-	-	0,035	-	-
Рафинат (исход.)	0,0135	80,4	10,6	10,07	3,18	-	-	-	-	0,045
Purolite S955	0,013	72,7	10,1	9,38	3,16	0,85	0,88	0,02	0,99	0,039
Lewatit TP260	0,011	82,0	10,3	9,55	3,27	0,75	0,87	0,023	1,05	0,04
Lewatit TP272	0,013	83,8	10,5	9,61	3,31	0,89	0,9	0,028	1,04	0,041

Таблица 3.9 – Состав растворов после сорбции

Название	Содержание, г/дм ³						
	In	Zn	Fe	Fe ²⁺	Cu	Sb	Si
Рафинат после экстракции	0,0135	80,4	10,6	10,07	3,18	0,06	0,047
Рафинат после обработки «АГОВ»	0,014	87,3	11,7	-	3,28	0,014	-
Раствор после сорбции на S955	0,014	83,7	10,3	-	3,4	0,010	-

Таблица 3.10 – COE и состав рафината после сорбции на S955 при различной кислотности

H ₂ SO ₄ , г/дм ³	Концентрация, г/дм ³ / COE, моль/дм ³				
	In·10 ³	Zn	Fe	Cu	Sb
Рафинат (исх)	13,5	80,4	11,5 (10,07 Fe ²⁺)	3,18	0,06
31,5	13,4/0,09	70,0/15,9	11,4/0,18	3,12/0,09	0,023/0,03
60	13,0/0,52	72,0/12,84	11,30/36	3,11/0,105	0,02/0,03
100	12,7/0,78	72,9/11,47	11,2/0,54	3,09/0,14	0,016/0,04
150	12,3/1,13	75,3/7,8	10,7/1,43	2,94/0,38	0,019/0,03
300	12,0/1,39	78,3/3,21	9,7/3,22	2,68/0,79	0,018/0,03

Остаточные концентрации индия, цинка и железа в очищенном рафинате после сорбции изменяются в пределах допустимой погрешности, поэтому судить о степени их сорбции затруднительно. Отмечена значительная сорбция сурьмы на угле «АГОВ» и смоле Purolite S955.

Увеличение кислотности исходного рафината с 31,5 до 300 г/дм³ приводит к снижению COE (моль/дм³) смолы S955 для цинка – 15,9–3,21; но при этом происходит увеличение COE для железа – 0,18–3,22 и индия – 0,09–1,39. Существенной сорбции индия не происходит.

3.2. Сорбция в динамических условиях

Процесс сорбции проводили с использованием колонки, в которую было загружено 17 см³ Purolite S955. Раствор подавали снизу вверх при помощи перистальтического насоса со скоростью 5 удельных объемов в час (85 см³/час). Всего пропущено 916 см³ (~54 уд. об.) рафината после экстракции индия (табл. 3.11) и 996 мл (~59 уд. об.) исходного раствора (табл. 3.12).

Определение полной динамической емкости (ПДОЕ) для элементов оказалось затруднительным из-за существенных колебаний содержаний элементов в растворах после сорбции.

Десорбцию сорбированных элементов из ионита проводили в статических условиях раствором 300 г/дм³ HCl в течение 24 час при Ж:Т = 7 (табл. 3.13, 3.14).

Таблица 3.11 – Состав раствора после сорбции из рафината

Раствор, уд. об.	Содержание, г/дм ³									
	In·10 ³	Zn	Fe	Fe ²⁺	Cu	As	Al	Sb	Cd	Si
0	13,5	80,4	10,6	10,07	3,18	1,2	0,84	0,06	0,98	0,045
4,53	3,0	72,5	8,78	7,93	2,57	0,83	0,46	< 0,01	0,84	0,043
10,47	10,0	90,0	10,8	9,51	3,29	-	-	0,023	-	0,042
16,95	14,0	85,2	10,4	9,62	3,17	0,88	0,77	0,025	0,96	0,043
23,97	12,2	88,7	10,6	9,68	3,28	-	-	0,026	-	0,045
32,97	12,6	92,4	10,8	9,90	3,48	0,85	0,84	0,027	1,05	0,044
42,26	13,3	90,6	10,8	9,62	3,33	-	-	0,024	-	0,045
53,90	13,0	74,9	10,3	9,94	3,13	-	-	-	-	0,045

Таблица 3.12 – Состав раствора после сорбции из исходного раствора для экстракции индия

Раствор, уд. об.	Содержание, г/дм ³									
	In	Zn	Fe	Fe ²⁺	Cu	As	Al	Sb	Cd	Si
0	0,17	81,0	11,4	10,75	3,35	1,18	0,77	0,06	1,08	0,049
4,7	0,13	74,5	11,2	9,94	2,91	1,03	0,61	0,02	0,99	0,049
10,59	0,18	78,1	11,6	10,17	3,30	-	-	-	-	0,047
16,47	0,21	78,9	12,0	9,77	3,56	0,87	0,85	0,033	-	0,044
22,65	0,22	76,6	11,6	10,56	3,30	-	-	-	-	0,060
31,87	0,23	80,8	11,6	10,39	3,48	0,89	0,88	0,034	1,2	0,045
40,65	0,24	82,6	11,8	10,11	3,36	-	-	-	-	-
49,5	0,25	77,9	11,5	10,28	3,35	0,92	0,8	0,038	1,1	0,04
58,6	0,26	88,8	11,5	10,28	3,4	-	-	0,038	-	-

Таблица 3.13 – Показатели десорбции смолы S955 после сорбции из раствора рафината

Название	In	Zn	Fe	Fe ²⁺	Cu	As	Al	Sb	Cd	Si
Конц., г/дм ³	0,02	3,09	1,42	<0,2	0,19	0,03	0,13	0,17	0,05	0,02
Доля в элюате, %	0,45	58,1	26,7	3,76	3,6	0,5	2,4	3,2	0,9	0,4
СОЕ, ммоль/дм ³	1,5	334	180	25,3	21,1	2,45	34,0	98,6	2,95	5,04
Извлечение, %	24,2	0,5	1,8	0,3	0,8	0,3	2,0	37,1	0,6	5,8

Таблица 3.14 – Показатели десорбции смолы S955 после сорбции из исходного раствора

Название	In	Zn	Fe	Cu	As	Al	Sb	Si
Концентрация, г/дм ³	0,084	2,0	1,61	0,1	0,02	0,034	0,1	0,02
Доля в элюате, %	2,24	52,8	43,0	2,5	0,53	0,91	2,5	0,53
СОЕ, ммоль/дм ³	6,46	267,1	254,4	13,9	2,36	11,11	7,2	6,28
Извлечение элементов, %	7,44	0,37	2,13	0,45	0,26	0,66	24,8	6,15

Несмотря более высокую степень извлечения (%) из рафината индия (~24) по сравнению с цинком (0,5) и железом (1,8), в составе элюата (%) преобладают цинк (58,1) и железо (26,7). СОЕ (ммоль/дм³) по десорбции для цинка (333,7) и железа (180) на несколько порядков выше, чем СОЕ для индия (1,5). Вероятнее всего, сорбция индия при низкой концентрации в растворе (0,013 г/дм³) подавлена конкурирующей сорбцией ионов цинка (80,4 г/дм³) и железа (10,6 г/дм³). Получено высокое значение СОЕ для сурьмы (98,6 ммоль/дм³) при степени ее извлечения из рафината 37,1 % (табл. 3.11, 3.13).

При сорбции на S955 из исходного раствора для экстракции извлечение (%) индия (7,4), цинка (0,37) и железа (2,13) невелико, за исключением сурьмы (24,8).

В составе элюата (%) смолы также преобладают цинк (52,8) и железо (43,0) при низком (2,24) содержании индия. Значение СОЕ (ммоль/дм³) для индия увеличилось с 1,5 до 6,46 (табл. 3.14).

Итак, независимо от исходной концентрации индия в растворе (0,013 – 0,18 г/дм³) при сорбции в динамическом режиме 85–95 % обменной емкости Purolite S955 занято ионами цинка, железа и сурьмы; доля индия составляет 0,5–2,2 %.

3.3. Выводы

1. При сорбции в статических условиях выявлена сорбируемость индия из растворов цинкового производства, которая, однако, существенно уступает аналогичному показателю для цинка и железа (в 20-30 раз), как для Purolite S955, так и для его отечественного аналога НФ-19.

2. Результаты испытаний в динамических условиях подтвердили подавляющее влияние цинка и железа и незначительное (<5%) извлечение индия, что вероятно обусловлено существенно меньшей его концентрацией по сравнению с основными примесями и недостаточной селективностью выбранных ионитов.

3. По совокупности результатов сорбции из технологических растворов на полифункциональных смолах было принято решение о прекращении исследований в данном направлении и о старте испытаний с использованием модифицированных алюмосиликатов.

Глава 4. Основные закономерности сорбции индия на модифицированных алюмосиликатных реагентах

4.1. Сорбция в статическом режиме

4.1.1. Влияние кислотности и соотношения жидкой и твердой фаз в поликомпонентных растворах

Для сорбции элементов использовали навеску монтмориллонита, модифицированного экстрагентом Д2ЭГФК в количестве 20 % мас. Реагент был получен реакцией взаимодействия высокодисперсного нерастворимого алюмосиликата с органическим модификатором – ди-2-этилгексилфосфорной кислотой в присутствии катализатора по аналогии с [142]. Сорбент представляет собой нерастворимую коллоидную структуру (золь) на основе соединений кремния, содержащую в своем составе фосфорные группы и обладающую развитой поверхностью за счет малого радиуса частиц реагента, обеспечивающих высокую суммарную площадь поверхности частиц.

При обработке модельного раствора состава, мг/дм³: 130 индий; 82 цинк; 31 железо(III), сорбентом «Метозоль» в статическом режиме (100 см³ раствора; 4 см³ 5 % реагента) по мере увеличения кислотности в интервале 1–20 г/дм³ H₂SO₄ извлечение индия остается неизменным ~70 %, а железа – снижается с 39 до 15 % от исходного содержания. При дальнейшем увеличении кислотности до 100 г/дм³ H₂SO₄ извлечение индия уменьшается до 40 %; железа – до 14 %. В исследованном интервале концентрации серной кислоты извлечение цинка составляет 6,0–7,5 % (рис. 4.1а).

Значения COE по исследованным металлам соответственно составили, ммоль/г: 0,39–0,23 индий; 0,11–0,04 железо(III); 0,05–0,04 цинк (рис. 4.1б).

Как и для органических сорбентов с фосфоновыми группами (Purolite S955,

Lewatit TP260) по мере увеличения концентрации кислоты подавляется ионизация полярных групп реагента «Метозоль» и снижение обменной емкости минерального сорбента в гораздо большей степени, чем, например, для ионита Lewatit TP260, у которого извлечение индия и железа(III) остается неизменно высоким ($> 95\%$) вплоть до концентрации $500 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ (рис. 2.2).

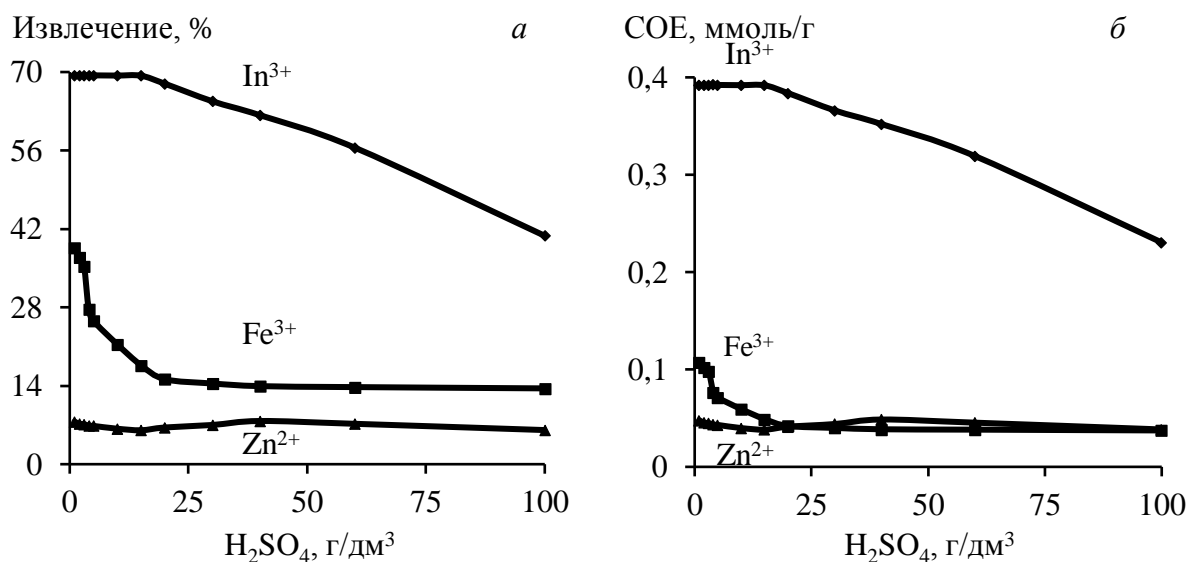


Рисунок 4.1. – Зависимости степени извлечения металлов (а) и статической обменной емкости (б) сорбента «Метозоль» от кислотности технологического

На модельном растворе (близком по составу к технологическому раствору) после восстановления железа(III) состава, г/дм^3 : $10,1 \text{ Fe}^{2+}$; $73,1 \text{ Zn}^{2+}$; $0,095 \text{ In}^{3+}$; $20 \text{ H}_2\text{SO}_4$, показано, что статическая обменная емкость модифицированного алюмосиликата (COE_{Me} , моль/дм^3) возрастает с увеличением равновесной концентрации металлов в растворе (рис. 4.2 а–в), а величина отношения приращений обменной емкости сорбента к равновесной концентрации металла ($\Delta \text{COE}_{\text{Me}} / \Delta C_p$) уменьшается от индия к цинку: $4,63 \text{ In} > 0,18 \text{ Fe} > 0,096 \text{ Zn}$, что свидетельствует о высокой селективности ионита к индию в присутствии железа и тяжелых цветных металлов. При сорбции получены следующие степени извлечения металлов из технологического раствора на «Метозоле» (α , %) при условии $V_{\text{T}}/V_{\text{Ж}} = 0,2$: $\sim 87,5 \text{ In}^{3+}$; $\sim 1,5 \text{ Fe}^{2+}$; $\sim 0,8 \text{ Zn}^{2+}$ (рис. 4.2 з).

Изотермы сорбции для модифицированного алюмосиликата удовлетворительно описываются по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха (рис. 4.3),

Графический способ решения уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха позволил определить некоторые характеристики процесса сорбции элементов (табл. 4.1).

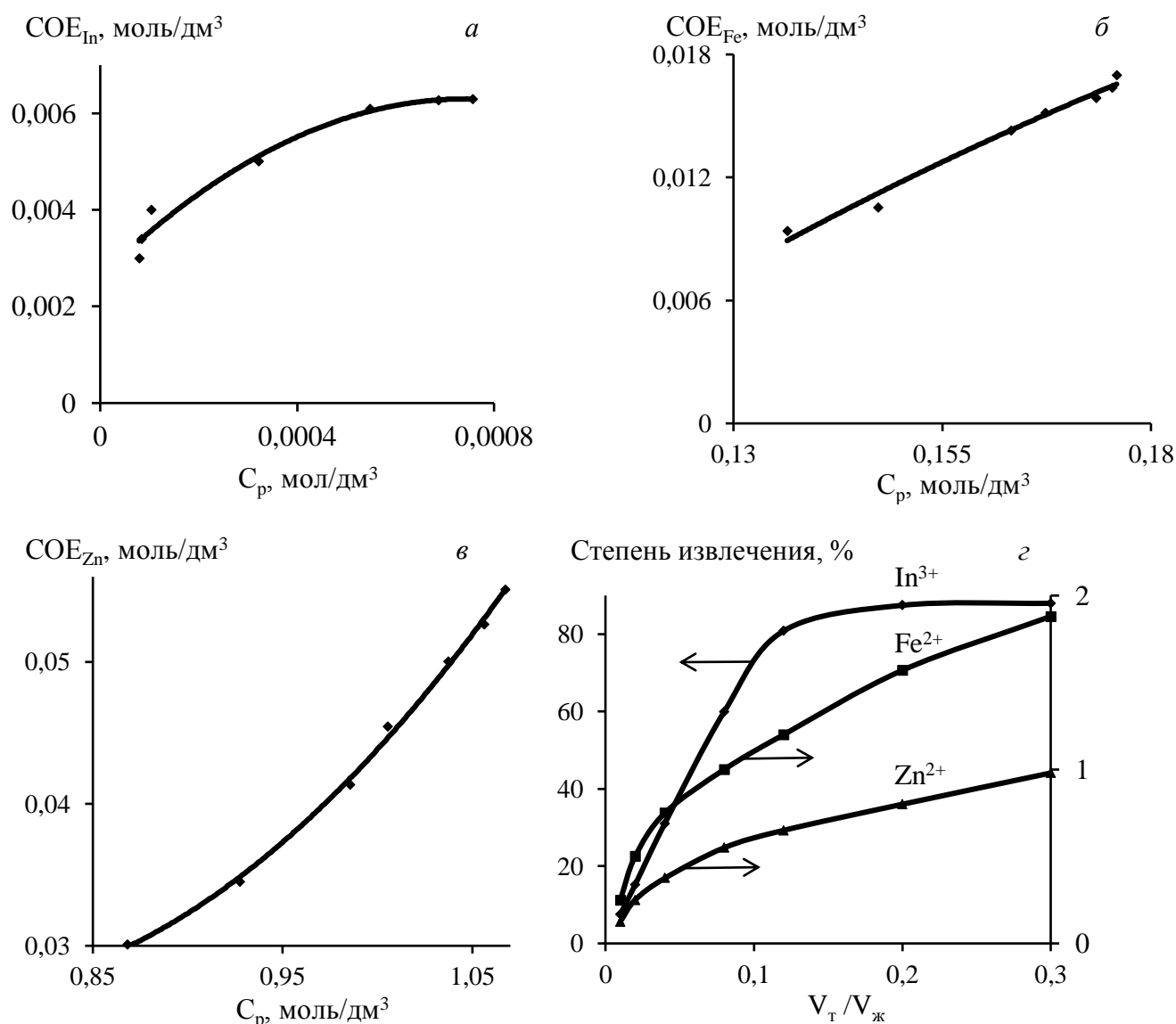


Рисунок 4.2. – Изотермы сорбции индия (а), железа (б), цинка (в) и зависимость степени извлечения металлов от соотношения объемов минерального сорбента и технологического раствора

Таблица 4.1 – Характеристики процесса сорбции элементов реагентом «Метозоль»

Сорбтив	Сорбент	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
		Q_s , моль/дм ³	K_{ads}	R^2	K_s	n	R^2
In	Метозоль	0,095	422,65	0,96	0,061	0,30	0,96
Fe(II)			1,09	0,99	1,035	2,36	0,99
Zn			0,78	0,99	0,043	3,0	0,99

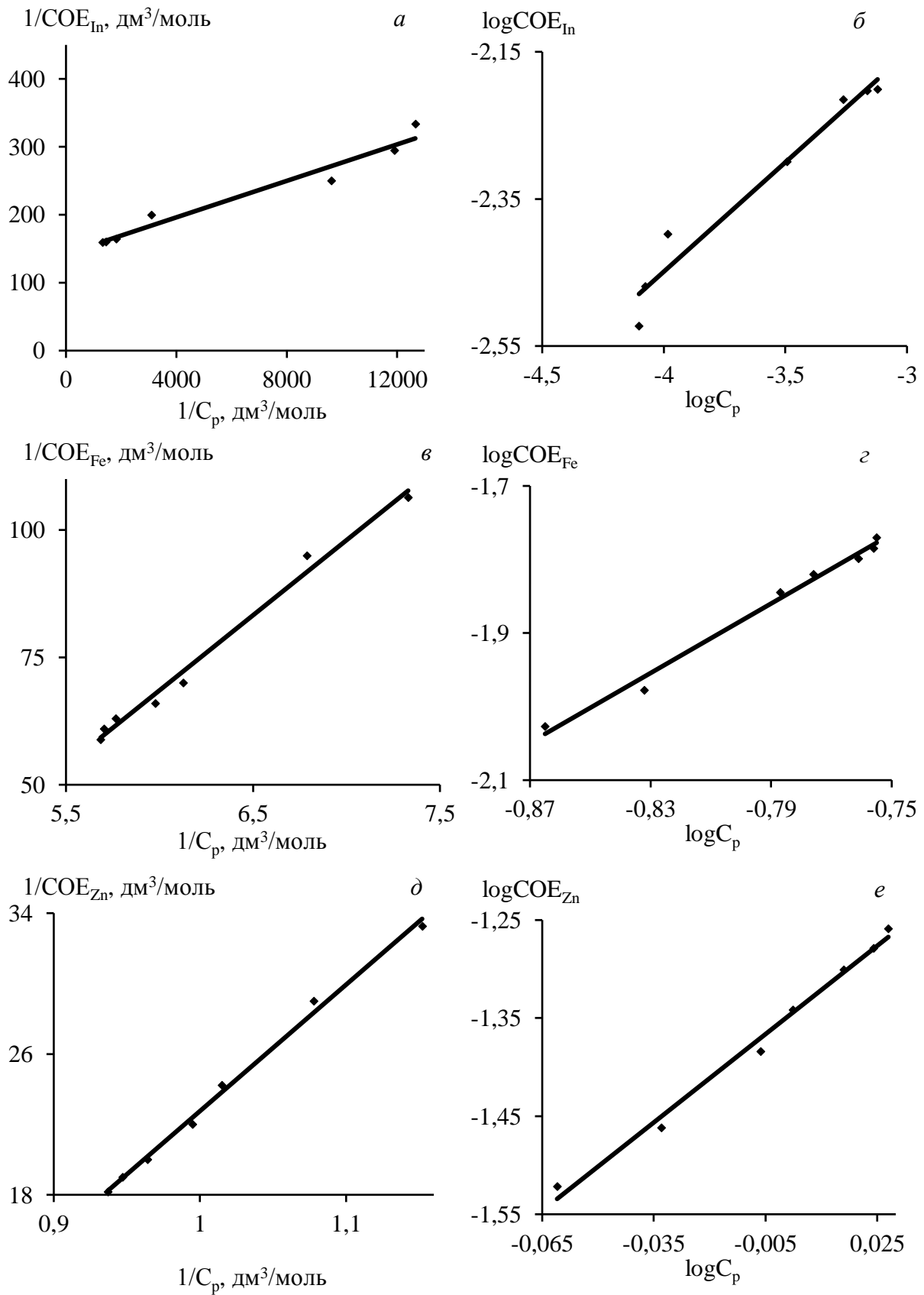


Рисунок 4.3. – Графическое решение изотерм сорбции ионов металлов по уравнениям Ленгмюра (а, в, д), Фрейндлиха (б, г, е) на реагенте «Метозоль»

Высокие значения коэффициентов корреляции ($R^2 = 0,96-0,99$) подтверждают удовлетворительное соответствие полученных экспериментальных данных моделям Ленгмюра и Фрейндлиха. Наибольшее значение $K_{ads} = 422,65$ получено на реагенте «Метозоль» для индия, что свидетельствует о его наибольшем сродстве к данному элементу, поскольку соответствующие показатели для ионов железа(II) и цинка близки к единице (табл. 4.1).

Для модифицированного алюмосиликатного сорбента установлен следующий ряд сродства к извлекаемым компонентам: $In^{3+} > Fe^{2+} > Zn^{2+}$, что обуславливает целесообразность его использования для селективной сорбции индия из сложных по составу технологических растворов.

4.1.2. Кинетика сорбции ионов металлов

Модельные монорастворы индия ($110 \text{ мг/дм}^3 In^{3+}$), железа ($56 \text{ мг/дм}^3 Fe^{3+}$), цинка ($65 \text{ мг/дм}^3 Zn^{2+}$) в интервале температур $25-55 \text{ }^\circ\text{C}$ использовали для изучения кинетики сорбции на реагенте «Метозоль» при $V_{ж}/V_T = 25$.

Интегральные кинетические кривые сорбции исследованных ионов металлов на модифицированном алюмосиликате представлены на рис. 4.4, где $F = \alpha_t/\alpha_\infty$ – относительная степень сорбции.

Полученные зависимости позволяют сделать вывод о том, что повышение температуры увеличивает скорость сорбции ионов металлов. Равновесные концентрации элементов в растворе и в фазе реагента «Метозоль» (α_∞) в зависимости от температуры достигались в течение $0,5-1,5$ час, что сопоставимо с продолжительностью процесса для смолы S955 с индием и цинком (рис. 2.11).

Количественная сорбция цинка на реагенте «Метозоль» при температуре $25-55 \text{ }^\circ\text{C}$ отсутствует. Для определения лимитирующей стадии кинетики сорбции экспериментальные данные обработали по уравнению (2.9) (рис. 4.5).

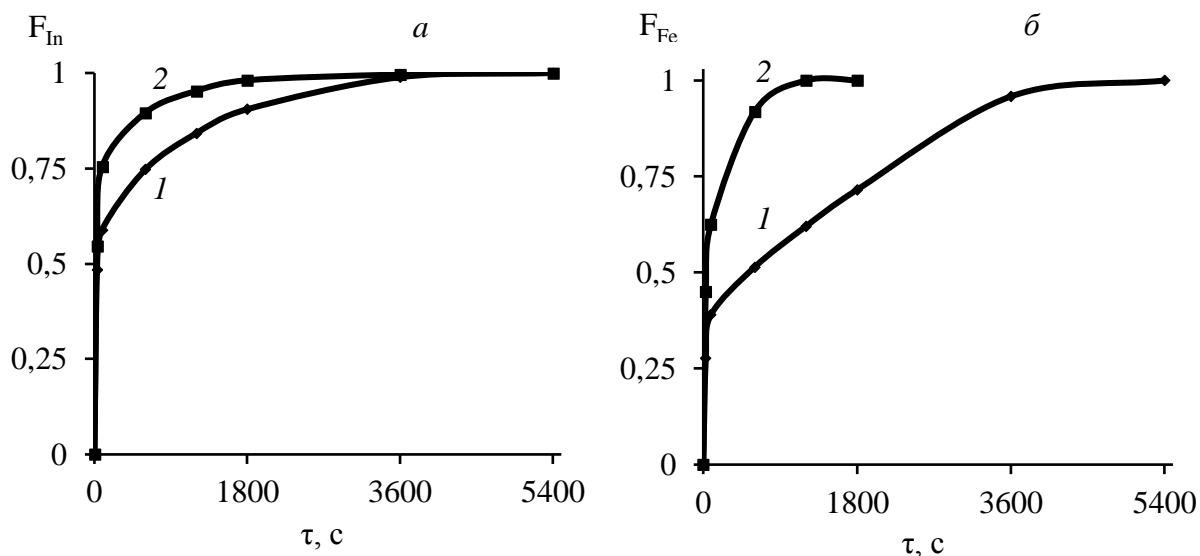


Рисунок 4.4. – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов индия (а) и железа(III) (б) на реагенте «Метозоль» при температуре, К: 298 (1); 328 (2)

Кривые зависимости $-\ln(1 - F) = f(\tau)$ при температуре 298–328 К представлены на рис. 4.5 а, б. В начальный период (при малых значениях F) зависимость линейна, и аппроксимируется с уравнением (2.9). При увеличении F на кривых появляются изломы, что свидетельствует об увеличении влияния внутридиффузионного массопереноса в сорбционный процесс при некоторой степени заполнения реагента «Метозоль». В целом, процесс сорбции ионов металлов на модифицированных алюмосиликатах протекает в смешаннодиффузионном режиме, когда контролируется диффузией в пленке раствора на границе раздела фаз «жидкость-твердое» и, собственно, в фазе сорбента [122].

Доказательством того, что стадией, лимитирующей сорбцию, является внутренняя диффузия, служит соблюдение прямолинейной зависимости в координатах « $F - \tau^{1/2}$ », спустя некоторое время после начала процесса (рис. 4.5 в, г) и линейная зависимость в координатах « $F^2\pi^3/6^2 - \tau$ » (рис. 4.5 д, е).

Значения коэффициента диффузии ионов металлов внутри зерна минерального сорбента (D_r , см²/с) рассчитывали по формуле (2.10), а коэффициент скорости внутренней диффузии (k_r , ммоль/г·с^{0.5}) – по формуле (2.11). при эффективном радиусе зерна $r_0 = 25 \cdot 10^{-7}$ см и максимальной емкости сорбента (α_∞ , ммоль/г): 0,413–0,461 индий; 0,257–0,286 железо(III) (табл. 4.2).

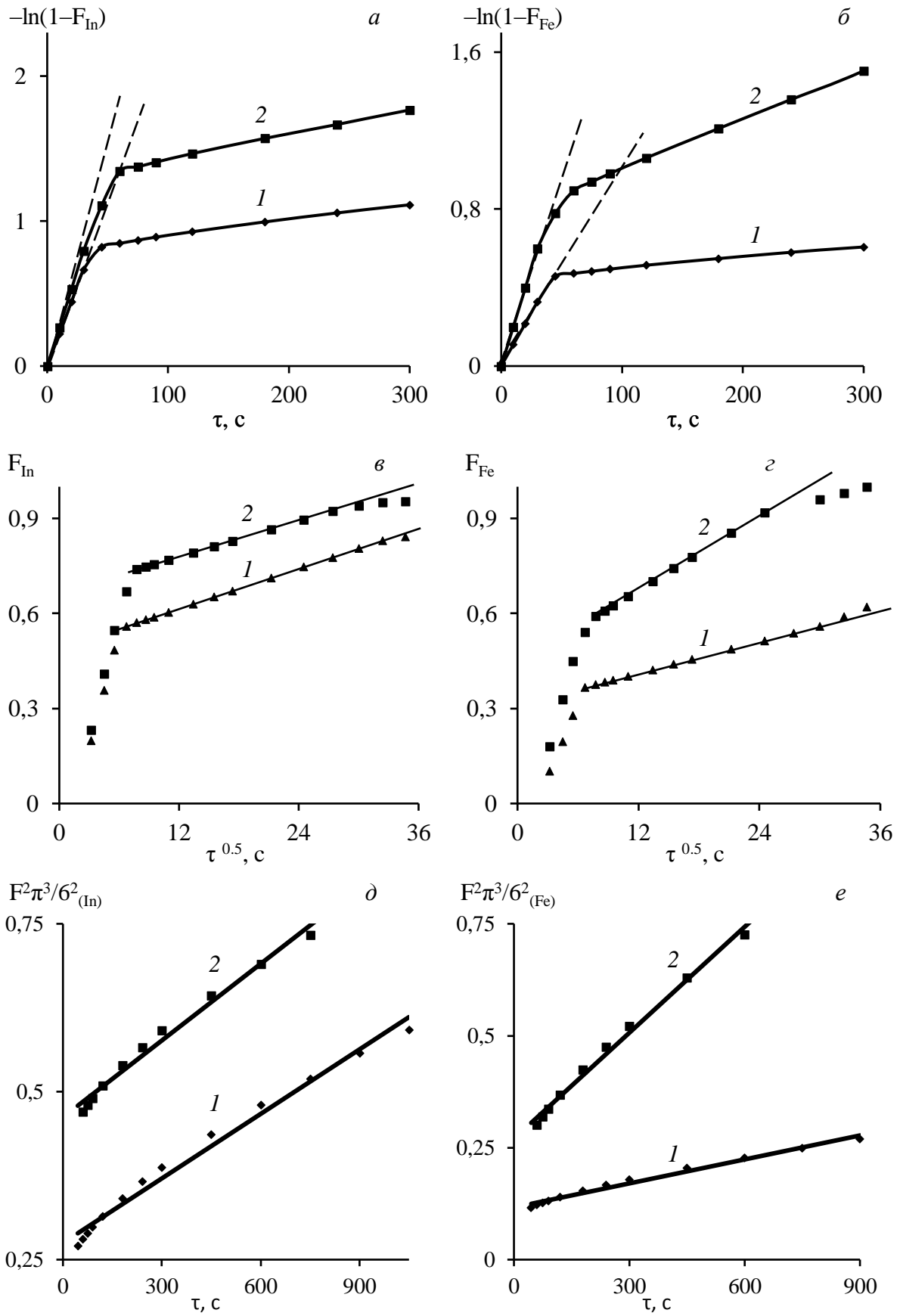


Рисунок 4.5. – Зависимости « $-\ln(1-F) - \tau$ », « $F - \tau^{0.5}$ » и « $F^2\pi^3/6^2 - \tau$ » для сорбции ионов индия

Таблица 4.2 – Значения коэффициента (D_r) и коэффициента скорости (k_r) гелевой (внутренней) диффузии для реагента «Метозоль»

Т, К	$D_r \cdot 10^{16}$, см ² /с		$k_r \cdot 10^2$, ммоль/г·с ^{0,5}	
	In	Fe(III)	In	Fe(III)
298	5,07	2,40	1,26	0,54
308	5,77	3,83	1,40	0,71
318	6,51	5,59	1,54	0,88
328	7,29	7,67	1,69	1,07

На скорость диффузии ионов металлов в фазе сорбента оказывают влияние такие факторы, как радиус гидратированного иона, его заряд и подвижность. В частности, сродство ионов к сорбенту снижается с уменьшением кристаллографического размера, увеличением заряда и, как следствие, с увеличением радиуса гидратированного иона [123]. Приведенные в табл. 4.2 данные показывают, что скорость внутренней диффузии зависит от величин гидратированных радиусов ($r_r \cdot 10^8$ см) [124, 125], а коэффициент диффузии D_r снижается от In^{3+} (4,6–4,9) к Fe^{3+} (5,1–5,4).

По уравнениям (2.9) и (2.11) рассчитаны константы скорости внешней (γ , с⁻¹) и внутренней (B , с⁻¹) диффузии ионов металлов с реагентом «Метозоль» (табл. 4.3).

Для ионов индия константы скорости внешней ($\gamma_{\text{In}} = 16,13\text{--}18,23$) и внутренней диффузии ($B_{\text{In}} = 0,8\text{--}1,03$) больше, чем для Fe^{3+} ($\gamma_{\text{Fe}} = 9,27\text{--}15,0$; $B_{\text{Fe}} = 0,38\text{--}0,88$). Константы скорости внешней диффузии ионов металлов для синтетических смол ($\gamma_{\text{In}} = 2,9\text{--}3,42$) гораздо ниже, чем для минерального сорбента, а для внутренней диффузии ($B_{\text{In}} = 0,51\text{--}0,60$) – соизмеримы (табл. 2.10).

Таблица 4.3 – Значения констант скорости внешней (γ) и внутренней (B) диффузии

Константы скорости	Т, К	Реагент «Метозоль»	
		In	Fe(III)
$\gamma \cdot 10^3$, 1/с	298	16,13	9,27
	308	16,88	11,22
	318	17,55	13,14
	328	18,23	15,0
$B \cdot 10^3$, 1/с	298	0,80	0,38
	308	0,91	0,60
	318	1,03	0,88
	328	1,15	1,21

С учетом того, что сорбент «Метозоль» модифицирован комплексообразующим реагентом – ди(2-этил-гексил)фосфорной кислотой, можно предположить, что сорбция сопровождается комплексообразованием, когда химическая реакция протекает достаточно медленно и может лимитировать общую скорость обмена противоионов [121]. Поэтому при обработке кинетических кривых использовали модели псевдопервого и псевдовторого порядка (табл. 2.11), позволяющие выявить вклад стадии химического взаимодействия в процесс сорбции [126, 127].

Кинетические уравнения моделей псевдопервого (2.13) и псевдовторого (2.14) порядка графически представлены в виде обратно пропорциональных « $\ln(a_\infty - a_t) - \tau$ » (рис. 4.6 а, б) и прямо пропорциональных зависимостей « $\tau/a_t - \tau$ » (рис. 4.6 в, г), « $F/(1-F) - \tau$ » (рис. 4.6 д, е), а их параметры приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4 – Параметры кинетических моделей сорбции ионов металлов

Ион	Т, К	a_∞ , ммоль/г	Псевдопервый порядок		Псевдовторой порядок	
			$k_1 \cdot 10^3$, 1/с	R_1^2	$k_2 \cdot 10^3$, 1/с	R_2^2
In^{3+}	298	0,413	0,93	0,981	3,39	0,992
	308	0,429	1,18	0,983	5,07	0,990
	318	0,445	1,46	0,980	7,32	0,989
	328	0,461	1,81	0,978	10,56	0,982
Fe^{3+}	298	0,257	0,52	0,955	0,80	0,994
	308	0,267	0,96	0,969	2,02	0,989
	318	0,276	1,67	0,981	4,67	0,985
	328	0,286	2,92	0,991	10,81	0,971

Полученные экспериментальные данные удовлетворительно описываются кинетическими уравнениями модели псевдопервого порядка – значения коэффициента детерминации (R_1^2) константы скорости сорбции (k_1), определенной как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости в координатах « $\ln(a_\infty - a_t) - \tau$ » (рис. 4 а, б), в основном, выше 0,95 (табл. 4.3). Высокие значения коэффициента детерминации указанных зависимостей позволяют сделать вывод о большей термодинамической выгоде взаимодействий типа «сорбат–сорбент».

Опытные данные также были соотнесены с кинетическим уравнением

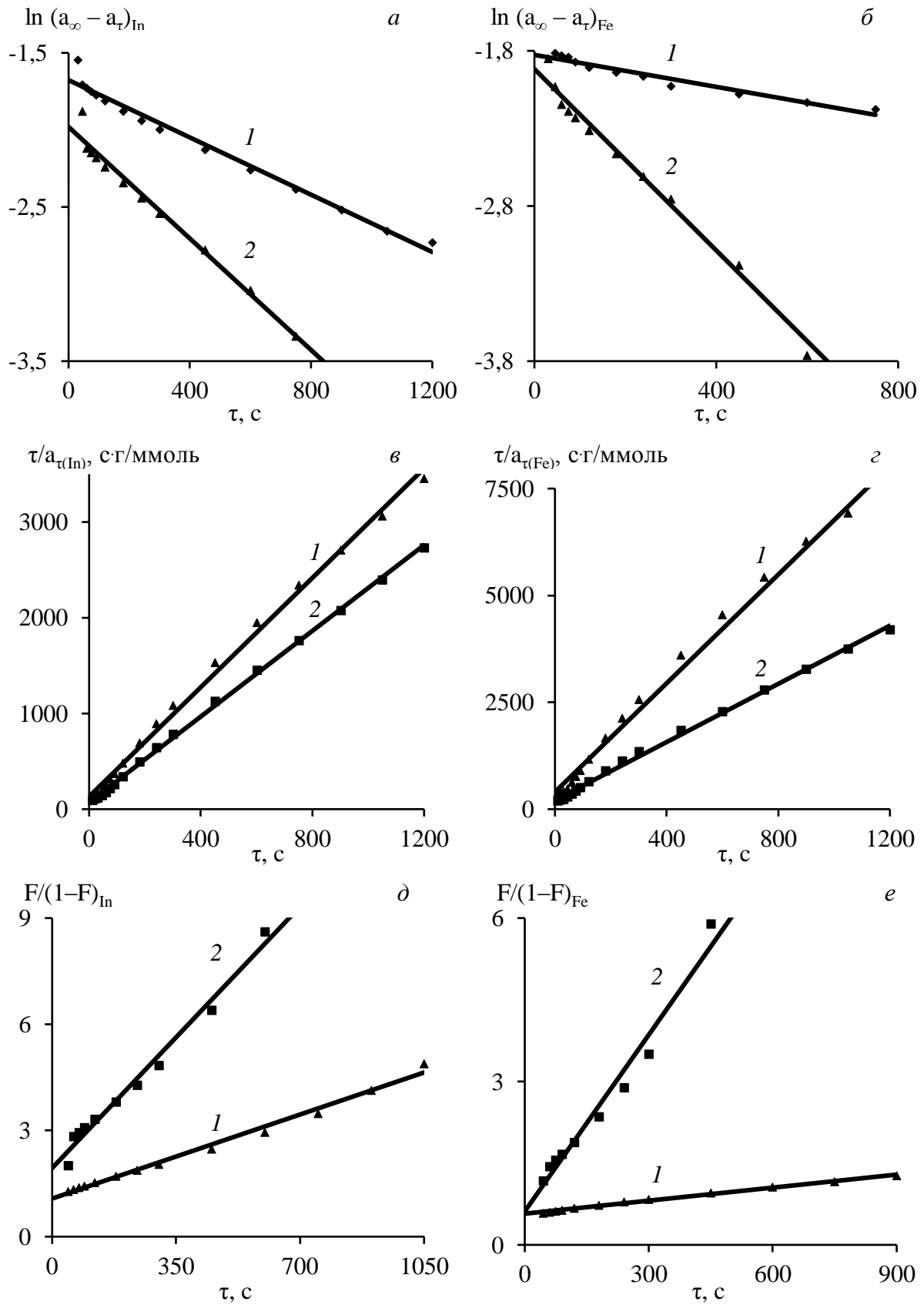


Рисунок 4.6. – Зависимости « $\ln(a_{\infty} - a_{\tau}) - \tau$ », « $\tau/a_{\tau} - \tau$ » и « $F/(1-F) - \tau$ » для сорбции In^{3+} (*a, в, д*) и Fe^{3+} (*б, г, е*) на реагенте «Метозоль» при температуре, К: 298 (1); 328 (2)

модели псевдвторого порядка (2.14) в виде:

$$F/(1 - F) = k_2\tau, \quad (4.1)$$

где множитель перед τ равен тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости к оси абсцисс в координатах « $F/(1 - F) - \tau$ » (рис. 4.6 *д, е*). По сути он является константой скорости сорбции модели псевдвторого порядка ($k_2, \text{с}^{-1}$).

Полученные высокие значения коэффициентов детерминации ($R_i^2 > 0,95$) (табл. 4.3) позволяют судить в пользу применимости как модели псевдопервого, так и псевдвторого порядка для описания химической стадии процесса сорбции ионов металлов на минеральном реагенте «Метозоль».

Поскольку кинетическая модель псевдопервого порядка преимущественно характеризует взаимодействие типа «сорбат–сорбент», а модель псевдвторого порядка дополнительно учитывает взаимодействие типа «сорбат–сорбат», то при больших значениях констант k_2 по сравнению с k_1 можно предположить, что общая скорость процесса сорбции возрастает за счет дополнительного структурирования сорбата в фазе реагента «Метозоль», особенно усиливающегося с ростом температуры (табл. 4.4).

Как для синтетических смол (табл. 2.12), так и для минерального сорбента «Метозоль» константы скорости моделей псевдопервого и псевдвторого порядков являются соизмеримыми величинами одного порядка.

Кажущуюся энергию активации (ΔE , кДж/моль) сорбционного процесса определяли из зависимости $\ln k_i = f(T^{-1})$ с использованием констант скорости моделей псевдопервого и псевдвторого порядка путем графического решения уравнений (2.15) и (2.16) с применением метода наименьших квадратов. Расчетным методом значения кажущейся энергии активации можно определить по формуле (2.17).

Результаты по определению кажущейся энергии активации при сорбции ионов металлов на реагенте «Метозоль» представлены в табл. 4.5 и на рис. 4.7.

Исходя из значений изменения величины энергии активации, можно предположить, что для ионов индия стадией, лимитирующей скорость процесса сорбции являются диффузионные процессы ($-\Delta E < 50$ кДж/моль), в то время как

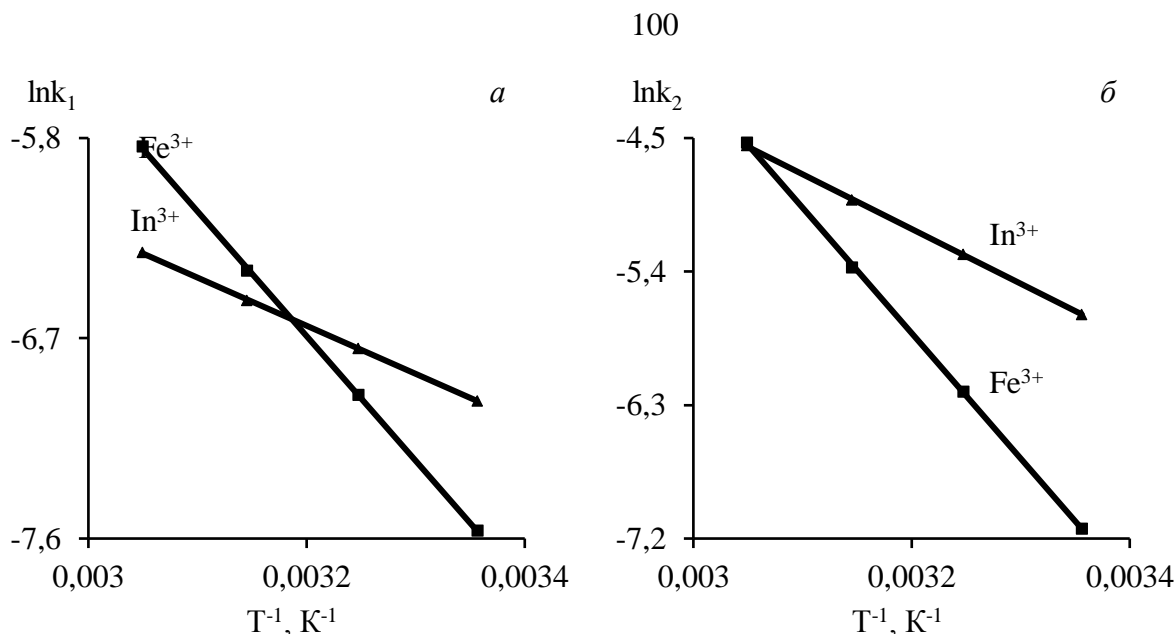


Рисунок 4.7. – Зависимости « $\ln k_1 - T^{-1}$ » (а) и « $\ln k_2 - T^{-1}$ » (б) для сорбции ионов металлов на реагенте «Метозоль»

для ионов железа(III), наряду с диффузионными процессами, возможно и химическое взаимодействие с функциональными группами модифицированных алюмосиликатов ($-\Delta E \geq 50$ кДж/моль).

Таблица 4.5 – Предэкспоненциальный множитель и энергия активации кинетических моделей

Сорбент–сорбат		Псевдопервый порядок			Псевдовторой порядок		
		$\ln k_{1(0)}$	R_1^2	$-\Delta E$, кДж/моль	$\ln k_{2(0)}$	R_2^2	$-\Delta E$, кДж/моль
«Метозоль»	In^{3+}	0,28	0,995	18,03	6,69	0,994	30,76
	Fe^{3+}	11,25	0,996	46,72	21,25	0,997	70,49

Выявлено некоторое увеличение значений энергии активации по модели псевдовторого порядка (30,76–70,4 кДж/моль), по сравнению с моделью псевдопервого порядка (18–46,72 кДж/моль).

Исследовали кинетику сорбции металлов на реагенте «Метозоль» при $V_{\text{ж}}/V_{\text{т}} = 25$ и температуре 25 °С из модельных растворов состава, г/дм³: 18–20 H₂SO₄;

– № 1 (эквимолярный): 0,028 Fe³⁺; 0,079 Zn²⁺; 0,12 In³⁺;

– № 2 (технологический): 3,49 Fe²⁺; 100,0 Zn²⁺; 0,12 In³⁺.

Полученные данные представлены на рис. 4.8 и в табл. 4.5.

Равновесные концентрации элементов в поликомпонентных растворах и в фазе реагента «Метозоль» (α_{∞}) устанавливались в течение 0,3–1,0 час, что несколько

быстрее, чем для монорастворов (рис. 4.8 а, б). Количественная сорбция цинка из растворов № 1 и № 2 на минеральном сорбенте также отсутствует.

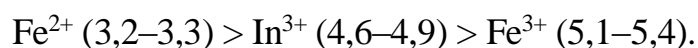
Процесс сорбции ионов металлов из поликомпонентных растворов протекает в смешаннодиффузионном режиме, так как контролируется диффузией в пленке раствора на границе раздела фаз «жидкость-твердое» и в фазе сорбента [122]. Доказательством этого служат выявленные линейные зависимости: при малых значениях F в координатах « $-\ln(1-F) - \tau$ » (рис. 4.8 в, г) и при некоторой степени заполнения реагента «Метозоль» в системе « $F - \tau^{0,5}$ » (рис. 4.8 д, е).

Значения коэффициентов диффузии (D_r , см²/с) и скорости внутренней диффузии (k_r , ммоль/г·с^{0,5}) ионов металлов рассчитывали при эффективном радиусе зерна $r_0 = 25 \cdot 10^{-7}$ см и максимальной емкости сорбента (α_∞ , ммоль/г): 0,209 раствор №1; 0,885 раствор №2 (табл. 4.6).

Таблица 4.6 Значения коэффициента (D_r , см²/с) и коэффициента скорости (k_r , ммоль/г·с^{0,5}) гелевой (внутренней) диффузии для реагента «Метозоль»

Раствор №1				Раствор №2			
In		Fe(III)		In		Fe(II)	
$D_r \cdot 10^{16}$	$k_r \cdot 10^2$	$D_r \cdot 10^{16}$	$k_r \cdot 10^2$	$D_r \cdot 10^{16}$	$k_r \cdot 10^2$	$D_r \cdot 10^{16}$	$k_r \cdot 10^2$
5,31	0,653	<0,001	<0,001	0,145	0,457	4,86	2,64

На скорость диффузии ионов металлов в фазе сорбента оказывают влияние такие факторы, как радиус гидратированного иона, его заряд и подвижность. Поэтому сродство ионов к сорбенту снижается с уменьшением кристаллографического размера, увеличением заряда и, как следствие, с увеличением радиуса гидратированного иона [123]. Приведенные в табл. 4.6 данные показывают, что скорость внутренней диффузии зависит от величин гидратированных радиусов ($r_r \cdot 10^8$ см) [124, 125], а исследованные катионы по значению коэффициента диффузии D_r расположены в убывающий ряд:



В растворах, содержащих индий и железо различной валентности, коэффициент гелевой диффузии для индия выше, чем для железа(III), но меньше, чем для железа(II) (табл. 4.6).

При сорбции из поликомпонентных растворов на реагенте «Метозоль»

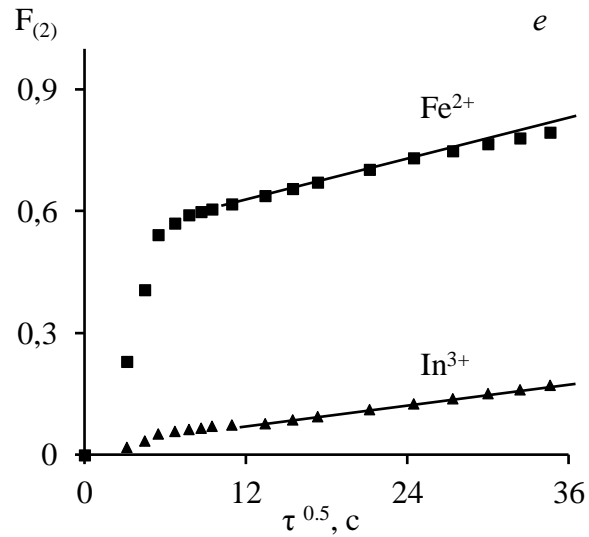
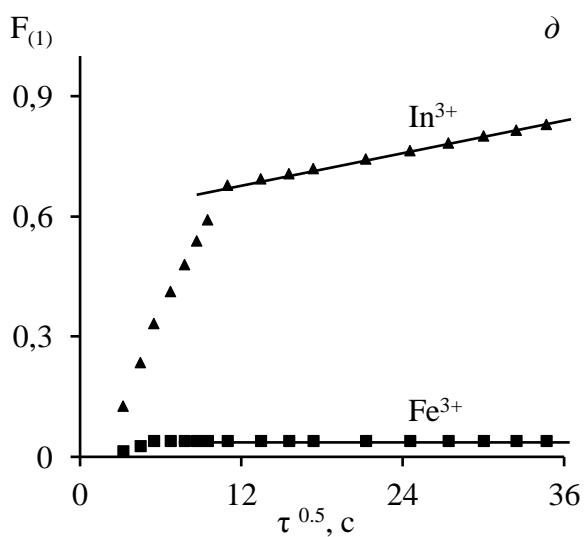
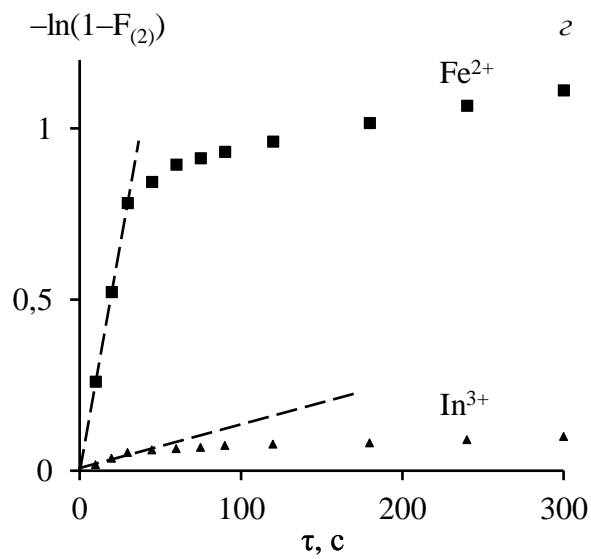
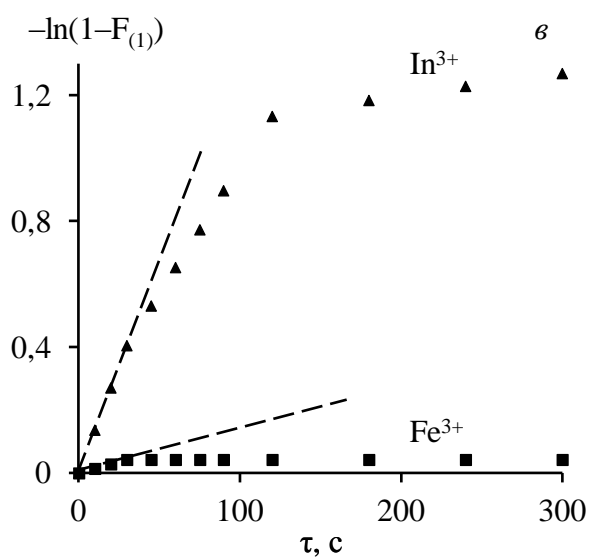
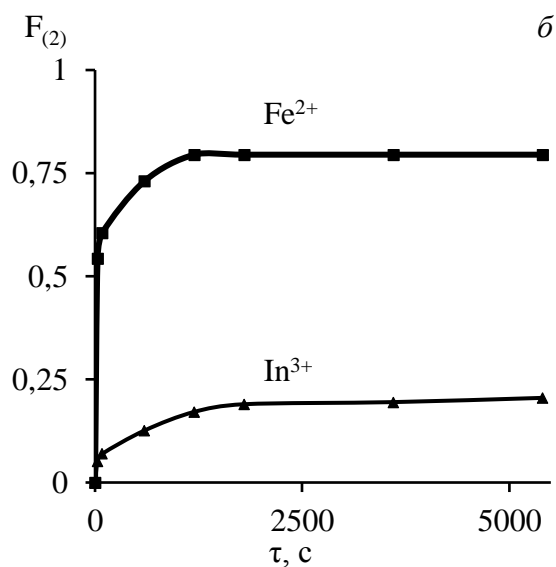
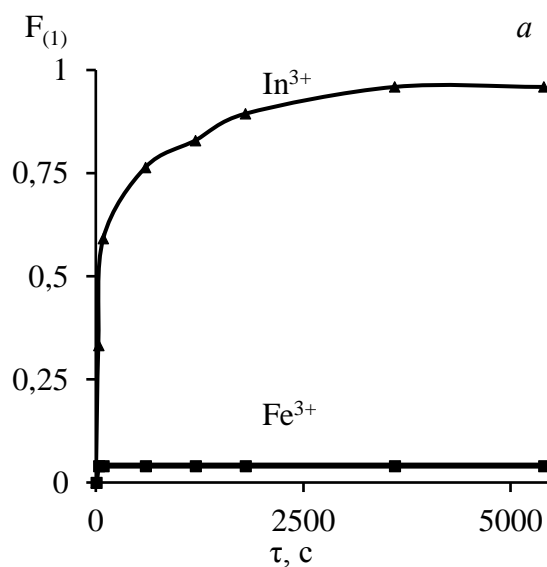


Рисунок 4.8. – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов (а, б) из модельных растворов №№1–2 на реагенте «Метозоль» и зависимости « $-\ln(1-F) - \tau$ » (в, г) « $F - \tau^{0.5}$ » (д, е) при температуре 298 К

значения констант скоростей внешней (γ , с^{-1}) и внутренней (B , с^{-1}) диффузии для ионов индия выше, чем для железа(III), но меньше, чем для железа(II) (табл. 4.7) и сопоставимы по величине с аналогичными показателями для однокомпонентных растворов (табл. 4.3).

Таблица 4.7 – Значения констант скорости внешней (γ , с^{-1}) и внутренней (B , с^{-1}) диффузии

Раствор №1				Раствор №2			
In		Fe(III)		In		Fe(II)	
$\gamma 10^3$	$B 10^3$	$\gamma 10^3$	$B 10^3$	$\gamma 10^3$	$B 10^3$	$\gamma 10^3$	$B 10^3$
13,47	0,838	1,40	<0,001	1,77	0,023	26,10	0,766

Кинетические уравнения моделей псевдопервого и псевдовторого порядка графически представлены на рис. 4.9, а их параметры приведены в табл. 4.8.

Таблица 4.8 – Параметры кинетических моделей сорбции ионов металлов из растворов №№1–2

Раствор	a_∞ , ммоль/г	Ион	Псевдопервый порядок		Псевдовторой порядок	
			$k_1 \cdot 10^3$, 1/с	R_1^2	$k_2 \cdot 10^3$, 1/с	R_2^2
№1	0,2093	In^{3+}	0,577	0,997	2,489	0,998
		Fe^{3+}	0,006	0,097	0,006	0,096
№2	0,8852	In^{3+}	0,104	0,988	0,120	0,991
		Fe^{2+}	0,609	0,983	2,120	0,998

Полученные экспериментальные данные удовлетворительно описываются кинетическими уравнениями модели псевдопервого порядка – значения коэффициента детерминации (R_1^2) константы скорости сорбции (k_1), определенной как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости в координатах « $\ln(a_\infty - a_t)$ – τ » (рис. 4.9 а, б) выше 0,98, за исключением ионов Fe^{3+} (табл. 4.8), что свидетельствует о большей термодинамической выгоде взаимодействий типа «сорбат–сорбент».

Более высокие значения коэффициента детерминации ($R_2^2 > 0,99$) константы скорости сорбции ($k_2 = \sigma a_\infty$, с^{-1}), равной тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости в системе « $F/(1 - F)$ – τ » (рис. 4.9 в, г). установлены для модели псевдовторого порядка, что позволяет судить о возможности применения как модели псевдопервого, так и псевдовторого порядка для описания химической

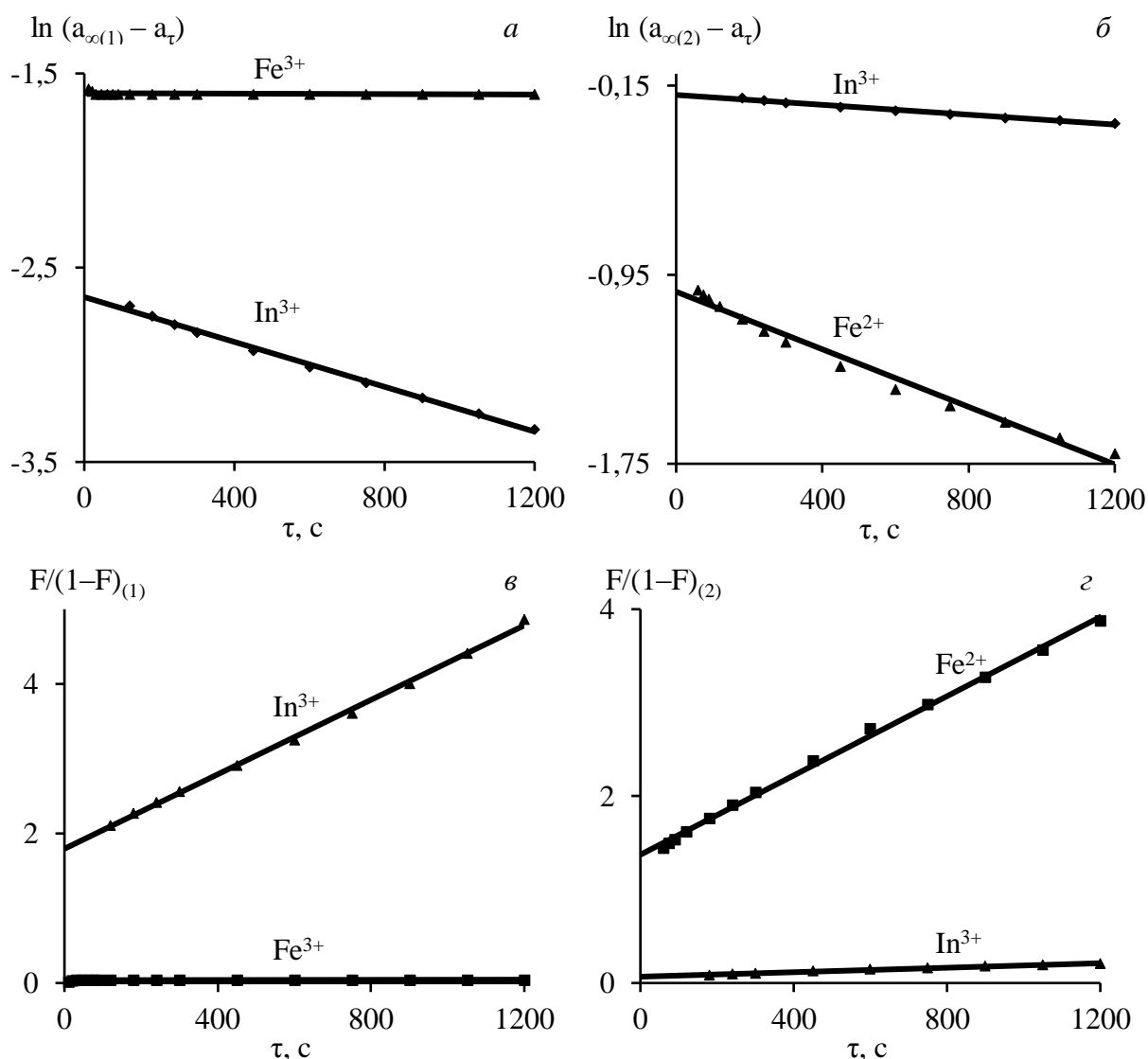


Рисунок 4.9. – Зависимости « $\ln(a_{\infty} - a_{\tau}) - \tau$ » (а, б), « $F/(1-F) - \tau$ » (в, г) для сорбции ионов металлов на реагенте «Метозоль» из растворов №1 (а, в), №2 (б, г) при 298 К

стадии процесса сорбции ионов металлов на минеральном реагенте «Метозоль» из поликомпонентных растворов.

Исследовали кинетику сорбции металлов на реагенте «Метозоль» при $V_{\text{ж}}/V_{\text{т}} = 5$ и температуре 25 °С из *производственного* раствора (№3) после восстановления ионов железа(III) состава, г/дм³: 19,3 H₂SO₄; 10,09 Fe²⁺; 73,04 Zn²⁺; 0,093 In³⁺.

Полученные данные представлены в табл. 4.9 и на рис. 4.10.

Таблица 4.9 – Значения коэффициента (D_{Γ} , см²/с) и коэффициента скорости (k_{Γ} , ммоль/г·с^{0,5}) гелевой (внутренней) диффузии для реагента «Метозоль»

Раствор №3			
In		Fe(II)	
$D_{\Gamma} \cdot 10^{16}$	$k_{\Gamma} \cdot 10^2$	$D_{\Gamma} \cdot 10^{16}$	$k_{\Gamma} \cdot 10^2$
0,0212	0,176	7,673	3,341

Равновесные концентрации элементов в производственном растворе и в фазе реагента «Метозоль» (α_∞) устанавливались в течение 0,2–1,0 час (рис. 4.10 а), что соответствует продолжительности процесса для поликомпонентных растворов №№1–2. Количественная сорбция цинка из раствора № 3 не установлена.

Процесс сорбции ионов металлов из поликомпонентных растворов протекает в смешаннодиффузионном режиме [122], что подтверждают выявленные линейные зависимости: при малых значениях F в координатах « $-\ln(1-F) - \tau$ » (рис. 4.8 б) и при некоторой степени заполнения реагента «Метозоль» в системах « $F - \tau^{0,5}$ » (рис. 4.8 в) и « $F^2\pi^3/6^2 - \tau$ » (рис. 4.8 з).

Значения коэффициентов диффузии (D_r , см²/с) и скорости внутренней диффузии (k_r , ммоль/г·с^{0,5}) ионов металлов рассчитывали при эффективном радиусе зерна $r_0 = 25 \cdot 10^{-7}$ см и максимальной емкости сорбента (α_∞ , ммоль/г) 0,8904 для раствора №3 (табл. 4.9). Скорость внутренней диффузии зависит от величин гидратированных радиусов ($r_r \cdot 10^8$ см) [124, 125], а исследованные катионы по значению коэффициента диффузии D_r убывают от железа Fe^{2+} (3,2–3,3) к индию In^{3+} (4,6–4,9):

При сорбции из производственного раствора №3 на реагенте «Метозоль» значения констант скоростей внешней (γ , с⁻¹) и внутренней (B , с⁻¹) диффузии для ионов железа(II) выше, чем для индия (табл. 4.10) и сопоставимы по величине с аналогичными показателями для поликомпонентного раствора №2 (табл. 4.6).

Таблица 4.10 – Значения констант скорости внешней (γ , с⁻¹) и внутренней (B , с⁻¹) диффузии

Раствор №3			
In		Fe(III)	
$\gamma 10^3$	$B 10^3$	$\gamma 10^3$	$B 10^3$
0,83	0,0033	32,97	1,211

Кинетические уравнения моделей псевдопервого и псевдовторого порядка графически представлены на рис. 4.11, а их параметры приведены в табл. 4.11.

Полученные экспериментальные данные удовлетворительно описываются кинетическими уравнениями моделей псевдопервого и псевдовторого порядка –

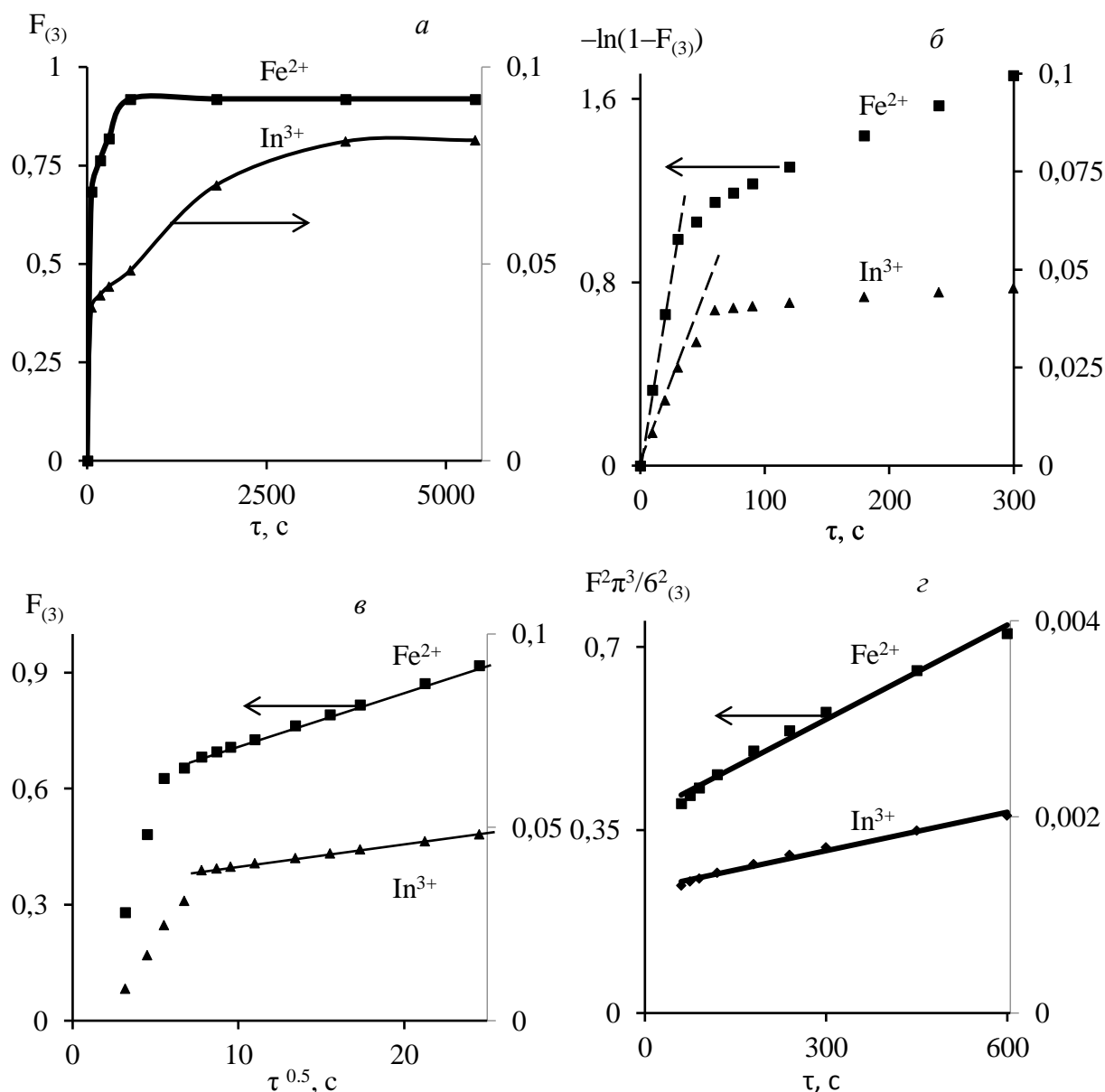


Рисунок 4.10. – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов (а) из производственного раствора на реагенте «Метозоль» и зависимости « $-\ln(1-F) - \tau$ » (б), « $F - \tau^{0.5}$ » (в), « $F^2\pi^3/6^2 - \tau$ » (г) при температуре 298 К

Таблица 4.11 – Параметры кинетических моделей сорбции ионов металлов

Раствор	a_{∞} , ммоль/г	Ион	Псевдопервый порядок		Псевдовторой порядок	
			$k_1 \cdot 10^3$, 1/с	R_1^2	$k_2 \cdot 10^3$, 1/с	R_2^2
№3	0,8904	In^{3+}	0,018	0,976	0,019	0,978
		Fe^{2+}	2,479	0,997	9,726	0,997

значения коэффициента детерминации (R_i^2) констант скорости сорбции (k_i), определенных как тангенсы угла наклона прямолинейных зависимостей в координатах « $\ln(a_{\infty} - a_{\tau}) - \tau$ » и « $F/(1-F) - \tau$ » (рис. 4.11), выше 0,97, что свидетельствует о возможности их применения для описания химической стадии

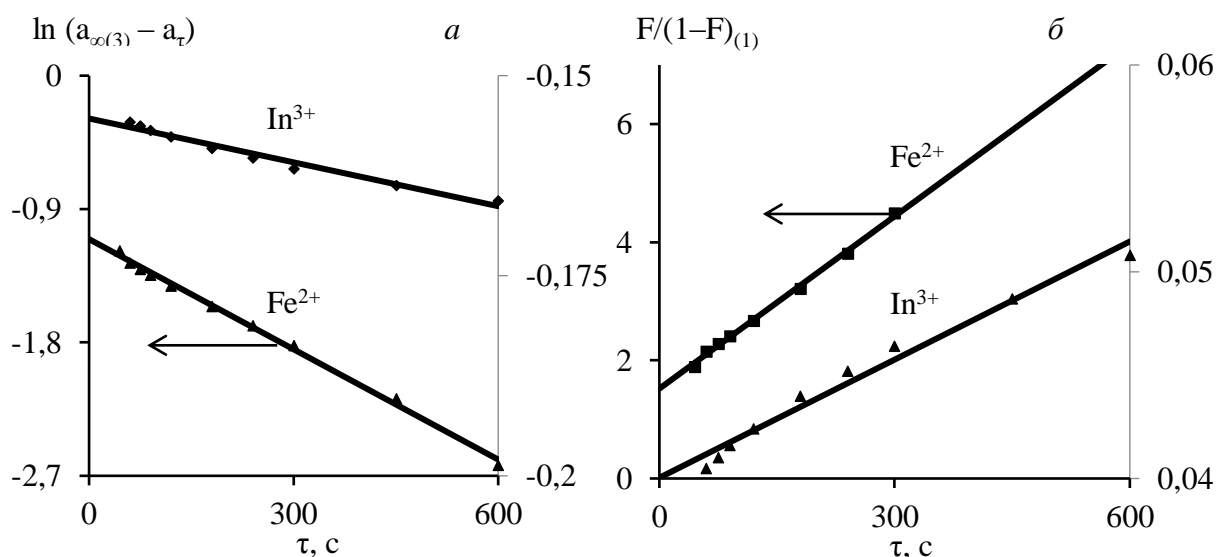


Рисунок 4.11. – Зависимости « $\ln(a_{\infty} - a_{\tau}) - \tau$ » (а), « $F/(1-F) - \tau$ » (б) для сорбции ионов металлов на реагенте «Метозоль» из раствора №3 при температуре 298 К

процесса сорбции ионов металлов на минеральном реагенте «Метозоль» из производственных растворов.

При сорбции ионов металлов из производственного раствора №3 на реагенте «Метозоль» в течение 10 мин извлечение ионов индия составило ~ 47 %, ионов железа(II) ~ 4,8 % (рис. 4.12, табл. 4.12).

Таблица 4.12 – Коэффициенты распределения (K_p), и разделения ионов (D_p) при сорбции на реагенте «Метозоль» из раствора №3

«Метозоль» + раствор №3		
K_p		D_p $\text{In}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
Fe^{2+}	In^{3+}	
0,58	34,95	60,3

При высоких значениях коэффициента распределения (K_p) индия между сорбентом и раствором (34,95) по сравнению с ионами Fe^{2+} (0,58) коэффициент разделения (D_p) указанных металлов гораздо больше единицы (60,3), несмотря на значительное превышение концентрации ионов железа в исходном растворе ($C_{\text{Fe}}/C_{\text{In}} \sim 100$). Рассчитанные по уравнениям (2.21)–(2.23) значения термодинамических функций для кинетических моделей псевдопервого порядка при сорбции ионов металлов из модельных растворов на реагенте «Метозоль» при температурах 298–328 К (табл. 4.3) приведены на рис.4.13 и в табл. 4.13 – 4.14.

Энергия активации взаимодействия «Метозоль» с ионами железа (III) в три

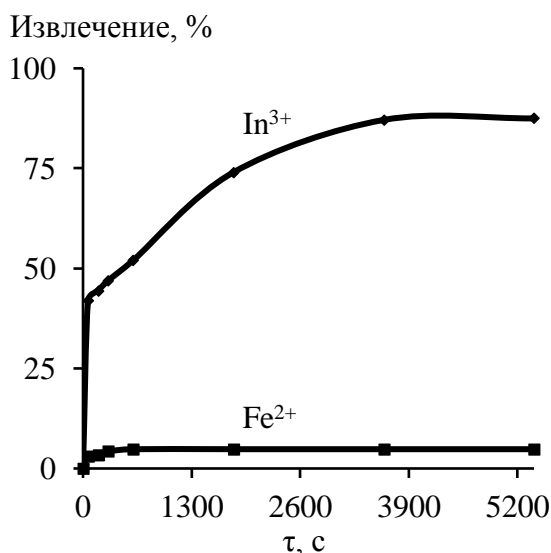


Рисунок 4.12. — Зависимость извлечения ионов металлов из раствора №3 на реагенте «Метозоль» от продолжительности процесса

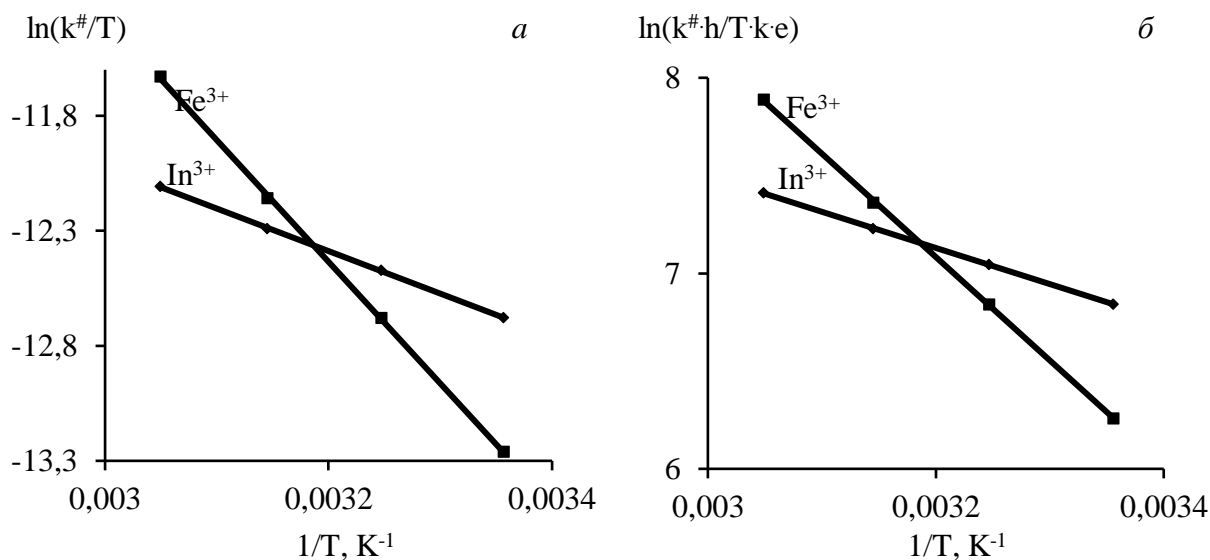


Рисунок 4.13. — Зависимости $\ln(k^{\#}/T) - T^{-1}$ (а) и $\ln(k^{\#}h/Tk \cdot e) - T^{-1}$ (б) при сорбции ионов металлов на реагенте «Метозоль»

раза превышает аналогичный показатель для ионов индия, что предполагает преимущественно не ионообменный, а химический механизм взаимодействия.

Положительные значения $\Delta H^{\#}$ свидетельствуют об эндотермическом характере сорбции ионов металлов на реагенте «Метозоль». Положительная величина $\Delta S^{\#}$ обусловлена процессом разрушением гидратных оболочек у ионов металлов. Изменение энергии Гиббса активации ($-\Delta G^{\#}$) в интервале 18–20 кДж/моль соответствует незначительным различиям в величинах констант скорости процесса сорбции ионов In^{3+} и Fe^{3+} для моделей псевдопервого порядка.

Таблица 4.13 – Уравнения активации при сорбции металлов на реагенте «Метозоль»

Me	Уравнение $\ln(k^{\#}/T) = f(T^{-1})$	R^2	$k_o^{\#} \cdot 10^4, K^{-1} \cdot c^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
In^{3+}	$\ln(k^{\#}/T) = -1848,321 \cdot T^{-1} - 6,474$	0,978	15,44	$15,37 \pm 0,004$
Fe^{3+}	$\ln(k^{\#}/T) = -5289,338 \cdot T^{-1} + 4,491$	0,909	892020	$43,98 \pm 0,005$

Таблица 4.14 – Уравнения и термодинамические функции активации при сорбции металлов на реагенте «Метозоль»

Me	Уравнение $y^{\#} = f(T^{-1})$	R^2	$\Delta H^{\#}, \text{кДж/моль}$	$\Delta S^{\#}, \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$	$-\Delta G^{\#}, \text{кДж/моль}$
In^{3+}	$y^{\#} = -1848,321 \cdot T^{-1} + 13,045$	0,978	12,89	108,45	19,43
Fe^{3+}	$y^{\#} = -5285,433 \cdot T^{-1} + 23,997$	0,908	41,46	199,56	18,01

4.1.3. ИК-спектры реагента «Метозоль»

Получены и проанализированы ИК-спектры образцов исходного реагента «Метозоль», а также с адсорбированными на нем ионами цинка, железа(III) и индия из монорастворов металлов (табл. 4.15, рис.1-4 Приложение III).

Исходный реагент «Метозоль» характеризуется следующими частотами колебаний, которые сохраняются и после адсорбции исследованных ионов металлов, см^{-1} : 469, 527, 695, 728, 779, 797, 885, 913, 933, 1034, 1104, 1228, 1381, 1421, 1466, 1640, 1887, 2293, 2349, 2387, 2732, 2861, 2874, 2932, 2960, 3450, 3628, 3696.

Монтмориллонит – каркасный алюмосиликат, являющийся основой реагента «Метозоль», идентифицируется по полосам поглощения, см^{-1} : 447–467 относятся к деформационным колебаниям $\delta^{****}(\text{O-Si(Al)-O})$ и $\delta^{****}(\text{O-Si-O})$; 749–794 соответствуют симметричным валентным колебаниям; 1088–1099 полосы поглощения антисимметричных валентных колебаний $\nu_{\text{as}}^*(\text{Si-O-Si})$ и

Таблица 4.15 – Характеристические частоты положения групп атомов реагента «Метозоль»

Частоты колебаний, см ⁻¹				Отнесение колебаний
Исходный	+Zn	+Fe(III)	+In	
-	433			$\nu^*(O-Si(Me)-O)$
467-469				$\delta^{****}(O-Si(Al)-O)$ $\delta^{****}(O-Si-O)$
527-528				$\nu^* -PO_4$
669, 694, 728				$\delta^{****}C-H$
779, 798				$\nu_s^{***}(O-Si(Al)-O)$ $\nu_s^{***}(O-Si(Al)-O)$
885-887, 913-914				$\nu^* -Si-C$
932-933				$\nu^* -P-O-P$
1033-1035				$\nu^* -P(OH)_2$
1099	-			$\nu^{**}_{as}(Si-O-Si)$ $\nu^{**}_{as}(Si-O-Al(Si))$
-		1104(слаб.)	1108 (сильн.)	$\nu^* -C-O-Me$
		1170(слаб.)	1195 (сильн.)	$\nu^* -P-O-Me$
1228	-			$-CH_3$ (маятниковые)
1381				$\nu^* -P=O$
-	1397	-		$\nu^* -P-O-Zn$
1421, 1465-1466				$-CH_2-$ (ножничные)
-	1508, 1522, 1542, 1560			$\nu^* -O-Me$
1628-1640				δH_2O кристаллизованная
-	1647,1654, 1685, 1700, 1718, 1734, 1774, 1795, 1871			$\nu^* -O-Me$
1887				$\delta^{****} =C-H$
2272-2293				$\nu^* -C-H$
2341-2349, 2361-2387				$\nu^* -P-H$
2732, 2861-2862, 2874, 2932, 2960, 3426-3450				$\nu^* O-H$
-	3589	-		$\nu^* -O-Me$
-	3621			
3628-3630				$\nu^* -O-H$
-	3649-3651			$\nu^* -O-Me$
3691-3696				$\nu^* -O-H$
-	3735, 3745-3746, 3752-3854, 3823, 3855, 3905			$\nu^* -O-Me$

колебания: * валентные; ** антисимметричные; *** симметричные; **** деформационные

$\nu^*_{as}(Si-O-Al(Si))$; 1634 соответствует кристаллизованной воде в минерале.

В результате модификации природного монтмориллонита посредством интеркаляции ди(2-этил-гексил)фосфорной кислотой в спектре исходного реагента «Метозоль» появляются характеристические полосы поглощения валентных колебаний, см⁻¹: 527–528 ($-PO_4$); 932–933 ($-P-O-P$); 1033–1035

($-\text{P}(\text{OH})_2$); 1228 ($-\text{CH}_3$) (маятниковые); 1381 ($-\text{P}=\text{O}$); 1421, 1465–1466 ($-\text{CH}_2-$) (ножничные); 2272–2293 ($-\text{C}-\text{H}$); 2341–2349, 2361–2387 ($-\text{P}-\text{H}$); 2732, 2861–2862, 2874, 2932, 2960, 3426–3450; 3628–3630; 3691–3696 ($\text{O}-\text{H}$).

В спектре образца, содержащего цинк, появились дополнительные полосы поглощения валентных колебаний, см^{-1} : 1397 ($-\text{P}-\text{O}-\text{Zn}$) и 3589 ($-\text{O}-\text{Zn}$), которых не было в исходном реагенте и в образцах с другими исследованными металлами.

Для реагента «Метозоль» с адсорбированными индивидуальными металлами дополнительные полосы поглощения валентных колебаний являются общими, см^{-1} : 433 ($\text{O}-\text{Si}(\text{Me})-\text{O}$); 1508, 1522, 1542, 1560, 1647, 1654, 1685, 1700, 1718, 1734, 1774, 1795, 1871, 3621, 3649–3651, 3735, 3745–3746, 3752–3854, 3823, 3855, 3905 ($-\text{O}-\text{Me}$), что соответствует механизму ионообменной адсорбции.

Для образцов с железом(III) и индием дополнительно появляются полосы 1104 (слаб.), 1108 (сильн.) ($-\text{C}-\text{O}-\text{Me}$) и 1170 (слаб.), 1195 (сильн.) ($-\text{P}-\text{O}-\text{Me}$) с реализацией образования хелатных комплексов.

4.2. Сорбция в динамическом режиме

Сорбцию индия в динамических условиях из производственного раствора состава, г/дм^3 : 19,6 H_2SO_4 ; 6,23 Fe^{2+} ; 67,02 Zn^{2+} ; 0,084 In^{3+} , со скоростью пропускания $V_{\text{ж}}/V_{\text{реагент}} = 1\text{--}2,7 \text{ час}^{-1}$ или 4,8–12,7 $\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{час})$ при температуре 25–55 °C осуществляли в колонках ($d = 2,0 \text{ см}$, $h = 40 \text{ см}$) реагентом «Метозоль» 15 см^3 ($m = 0,75 \text{ г}$; $\rho = 1,8 \text{ г/см}^3$; $r_0 = 25 \cdot 10^{-7} \text{ см}$; $S = 50 \text{ м}^2$), иммобилизованным на кварцевом песке ($d = 1,5\text{--}2 \text{ мм}$; $L_{\text{сл}} = 11,8 \text{ см}$; $V = 37 \text{ см}^3$; порозность слоя $\varepsilon = (V - V_s)/V = (37 - 22)/37 \approx 0,4$) с помощью неионогенного флокулянта – 1 % «Праестол-2500» ($V = 0,25\text{--}0,3 \text{ см}^3$). Порции раствора после сорбции объемом 10, 25 и 50 см^3 анализировали на остаточную концентрацию ионов In^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} .

Десорбцию индия после его извлечения на реагенте «Метозоль» осуществляли раствором HCl (1:1) при температуре 25 °С.

Динамику поглощения ионов In^{3+} , Fe^{2+} и Zn^{2+} реагентом «Метозоль» изучали методом фронтальной хроматографии [133] путем построения выходных кривых сорбции при удельной скорости пропускания раствора (удельной нагрузке) $V_{\text{ж}}/V_{\text{реаг}} = 1,0\text{--}2,7 \text{ час}^{-1}$ и температуре 298–328 К (рис. 4.14).

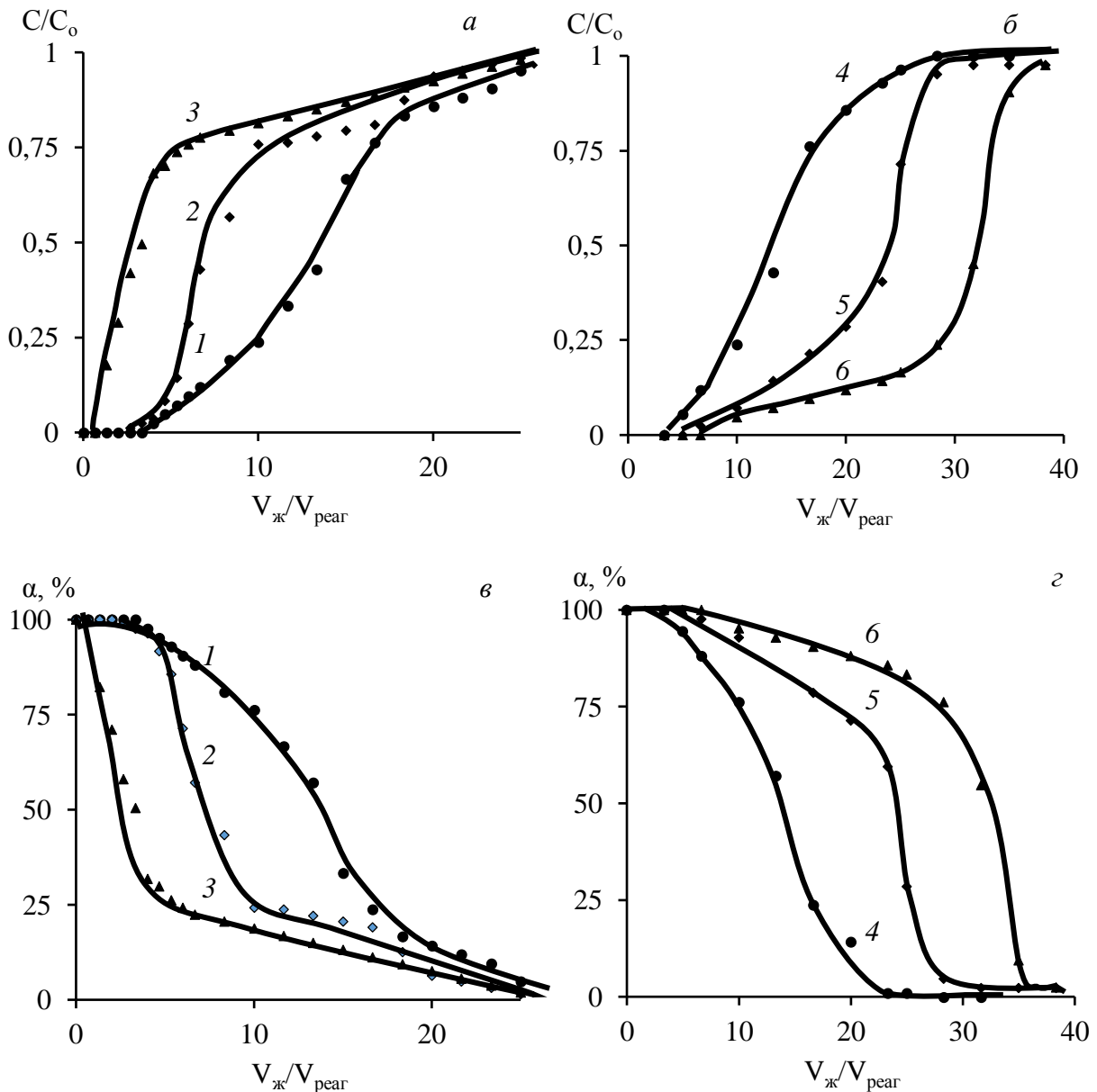


Рисунок 4.14. – Зависимости « $C/C_0 - V_{\text{ж}}/V_{\text{реаг}}$ » (*a*, *б*) и « $\alpha - V_{\text{ж}}/V_{\text{реаг}}$ » (*в*, *г*) для сорбции ионов индия на реагенте «Метозоль» в динамическом режиме при скорости фильтрации раствора $V_{\text{ж}}/V_{\text{реаг}}$, час^{-1} : 1,0 (1, 4–6); 2,0 (2); 2,7 (3), и температуре, К: 298 (1–4); 313 (5); 328 (6)

Постоянство подачи раствора обеспечивали с помощью перистальтического насоса. Выходные кривые представляли в координатах $C/C_0 = f(V_{\text{ж}}/V_{\text{реагент}})$ и $\alpha = f(V_{\text{ж}}/V_{\text{реагент}})$, где $V_{\text{ж}}$ и $V_{\text{реагент}}$ – объемы раствора, прошедшего через колонку, и реагента «Метозоль», соответственно; C/C_0 – отношение концентраций ионов в порции фильтрата и исходном растворе; α , % – степень извлечения ионов металлов из раствора:

$$\alpha = [(C_0 - C) / C_0] \cdot 100 \quad (4.2)$$

По объему до «проскока» и объему насыщения рассчитывали рабочую (ДОЕ) и полную (ПДОЕ) динамическую обменную емкость сорбента:

$$\text{ДОЕ} = C_0 \cdot V_{\text{ж(дпр)}} / m \quad (4.3)$$

$$\text{ПДОЕ} = (V_{\text{ж(ур)}} \cdot C_0 - \Sigma V_{\text{ж(ппр)}} \cdot C) / m, \quad (4.4)$$

где $V_{\text{ж(дпр)}}$ – объем раствора, пропущенный через ионит до появления ионов в фильтрате, т. е. до «проскока», см^3 ; m – масса воздушно-сухого сорбента, г;

$V_{\text{ж(ур)}}$ – объем раствора, пропущенный через ионит до уравнивания концентраций ионов в фильтрате и исходном растворе, см^3 ; $\Sigma V_{\text{ж(ппр)}}$ – суммарный объем порций фильтрата после появления ионов («проскока»), см^3 .

Относительную объемную ширину сорбционного фронта $\Delta V_{\text{ж}}/V_{\text{реак}} (0,15-0,85)$ измеряли между точками $C/C_0 = 0,15$ и $C/C_0 = 0,85$. Степень использования слоя ионита (η) определяли как отношение ДОЕ/ПДОЕ.

Показано, что в динамическом режиме ионы железа(II) и цинка не сорбируются на реагенте «Метозоль». Очевидно, что выявленная в статическом режиме адсорбция указанных макрокомпонентов обусловлена образованием межмолекулярных связей с развитой поверхностью модифицированного алюмосиликата. В условиях динамического режима происходит вытеснение адсорбированных ионов железа(II) и цинка ионами индия, образующего хелатные соединения с ионогенными группами ди(2-этил-гексил)фосфорной кислоты [134, 135]. Выходные кривые сорбции ионов индия в исследованных интервалах удельной нагрузки ($V_{\text{ж}}/V_{\text{реагент}} = 1-2,7 \text{ час}^{-1}$) и температуры ($T = 298-328 \text{ K}$) имеют преимущественно S-образную форму; точка перегиба смещена в область низких значений удельного объема пропущенного раствора ($V_{\text{ж}}/V_{\text{реак}}$) или малой

продолжительности процесса, что свидетельствует о замедлении скорости диффузии ионов в сорбенте (рис. 4.14 *a–z*).

Оценки ширины хроматографического фронта ($\Delta V_{\text{ж}}$) и скорости движения средней точки фронта ($\omega_{0,5}$, см/час) при различных параметрах процесса сорбции приведены в табл. 4.16.

Таблица 4.16 – Параметры выходных кривых сорбции в динамике ионов индия на реагенте «Метозоль»

$V_{\text{ж}}/V_{\text{реар}},$ час^{-1}	$\Delta V_{\text{ж}}/V_{\text{р}}$	$V_{\text{ж(дпр)}}/V_{\text{р}}$	$V_{\text{ж(ур)}}/V_{\text{р}}$	$\omega_{0,5},$ см/час	ДОО	ПДОО	η
					ммоль-экв/Г		
Температура 298 К							
1,0	12,10	3,333	28,333	4,78	0,1463	0,5722	0,226
2,0	12,24	1,999	26,666	9,55	0,0878	0,3971	0,221
2,7	12,35	0,666	24,999	12,74	0,0293	0,2375	0,123
Т, К	$V_{\text{ж}}/V_{\text{реар}} = 1,0 \text{ час}^{-1}$						
313	11,64	4,999	38,333	4,78	0,2195	0,9129	0,24
328	10,24	6,666	41,666	4,78	0,2926	1,2925	0,256

С ростом скорости ($\omega_{0,5}$) пропускания исходного раствора через колонку в интервале 4,78–12,74 см/час «проскок» ионов индия в фильтрат наступает значительно раньше ($V_{\text{ж(дпр)}}/V_{\text{р}} = 3,33\text{--}0,66$), увеличивается ширина фронта хроматографического ($\Delta V_{\text{ж}}/V_{\text{р}} = 12,1\text{--}12,35$), снижается полная динамическая обменная емкость (ПДОО = 0,572–0,237 ммоль-экв/г) и степень использования слоя ионита ($\eta = 0,226\text{--}0,123$). По мере увеличения температуры (298–328 К) снижается ширина хроматографического фронта ($\Delta V_{\text{ж}}/V_{\text{р}} = 12,1\text{--}10,24$), возрастает полная динамическая обменная емкость (ПДОО = 0,572–1,293 ммоль-экв/г) и степень использования слоя ионита ($\eta = 0,226\text{--}0,256$). Такая зависимость параметров выходных кривых от скорости пропускания и температуры раствора свидетельствует о контролировании процесса сорбции ионов индия смешанной диффузией.

Скорость поглощения ионов определяется их коэффициентами диффузии, поэтому на основании результатов эксперимента были рассчитаны эффективные коэффициенты внутренней диффузии (D_r , см²/с) ионов индия с использованием уравнения Туницкого [136]:

$$b = 3600\tau = (r^2/D_r)(1/\pi^2)[\ln(C_0/C_{\text{пр}}) - \ln(\pi^2/6)] \quad (4.5)$$

$$\Delta V_{\text{ж}} = a + bV_{\text{ж}} \quad (4.6)$$

$$\tau = (\Delta V_{\text{ж}}/V_{\text{ж}}) = (a/V_{\text{ж}}) + b \quad (4.7)$$

где r_0 – средний радиус зерна ионита, см; C_0 – начальная концентрация раствора, моль/дм³; $C_{\text{пр}}$ – минимальная «проскоковая» концентрация поглощаемого иона, моль/дм³; b – коэффициент (час), численно равный тангенсу угла наклона в системе « $\Delta V_{\text{ж}} - V_{\text{ж}}$ »; a – константа, см³; $\Delta V_{\text{ж}}$ – абсолютная объемная ширина сорбционного фронта, см³; $V_{\text{ж}}$ – скорость фильтрования раствора, см³/час; τ – продолжительность размытия сорбционного фронта, час.

Применимость уравнения (4.5) обоснована наличием стационарного фронта и выпуклостью изотермы сорбции. Ширина хроматографического фронта ионов индия, в соответствии с данными табл. 4.16, линейно увеличивается с ростом скорости потока раствора (рис. 4.15).

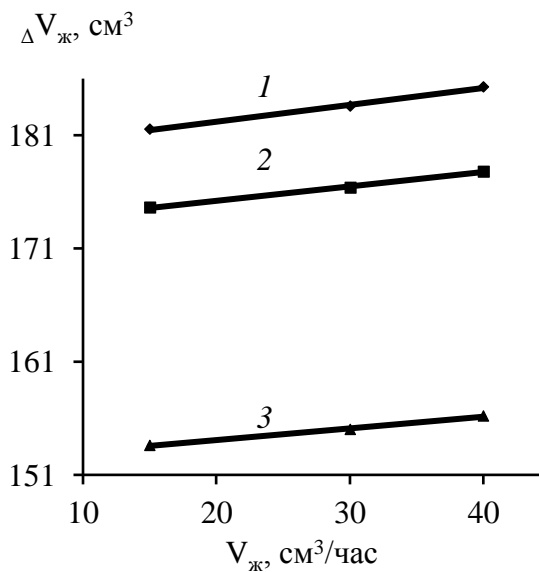


Рисунок 4.15. – Зависимость ширины хроматографического фронта ионов индия от скорости фильтрации раствора при температуре, К: 298 (1); 313 (2); 328 (3)

По условиям опыта $r_0 = 25 \cdot 10^{-7}$ см; $C_0 = 73,16 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $C_{\text{пр}} = 0,03C_0$. С учетом найденных значений коэффициента b (рис. 4.14) по уравнению (4.5) рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии ионов индия в реагенте «Метозоль» (табл. 4.17).

Показано, что в интервале температур 298–328 К значения коэффициента внутренней диффузии возрастают: $D_r = (36,6\text{--}51,4) \cdot 10^{-16}$ см²/с. Продолжительность

Таблица 4.17 – Значения параметров процесса сорбции ионов индия в динамическом режиме

T, К	a, см ³	b, час	V _ж , см ³ /час	τ, час	R ²	D _r ·10 ¹⁶ , см ² /с
298	179,2	0,1489	15	12,10	0,996	35,6
			30	6,12		
			40	4,63		
313	172,7	0,1274	15	11,64	0,998	41,6
			30	5,88		
			40	4,45		
328	152,0	0,1032	15	10,24	0,995	51,4
			30	5,17		
			40	3,91		

размытия сорбционного фронта снижается, например $\tau = 12,10\text{--}4,63$ час, по мере увеличения скорости фильтрации раствора ($V_{\text{ж}} = 15\text{--}40$ см³/час).

Соотношение между скоростью перемещения вещества от границы раздела фаз «жидкое–твердое» в омывающую фазу, которая определяется коэффициентом массоотдачи, и скоростью массопроводности в твердой пористой фазе отражает критерий подобия Био (Bi), определяемый по уравнению Фурье [137]. Применительно к сорбционным процессам критерий Био характеризует продолжительность стадий внутри- и внешнEDIффузионного массопереноса, в частности, при поглощении ионов индия реагентом «Метозоль». Значения Bi можно оценить с помощью модели динамики сорбции, включающей систему дифференциальных уравнений материального баланса, диффузии и равновесия при заданных начальных и граничных условиях [138]. Решениями систем уравнений являются расчетные кривые сорбции, описывающие зависимость концентрации вещества во времени в растворе и в фазе сорбента от двух безразмерных параметров L и T, характеризующих длину слоя сорбента и продолжительность сорбции при внешне– (4.8) и внутрEDIффузионном (4.9) механизме массопереноса [139]:

$$T_{\text{внеш}} = K_d/\beta t \quad (4.8)$$

$$T_{\text{внут}} = r_o^2/D_r t, \quad (4.9)$$

где $K_d = C_{\text{In(pear)}}/C_{\text{In(ж)}}$ – коэффициент распределения; β – коэффициент массопереноса сорбата во внешнEDIффузионной модели, с⁻¹; D_r – коэффициент диффузии сорбата внутри гранул сорбента, см²/с; r_o – радиус гранул сорбента, см;

t – продолжительность, с. Времена $T_{\text{внеш}}$ и $T_{\text{внут}}$ можно представить в виде обратных величин скорости внешней и внутренней диффузии, соответственно.

Коэффициент массопереноса H (Bi), отражающий соотношение масштабов времени внутри– ($T_{\text{внут}}$) и внешнедиффузионной ($T_{\text{внут}}$) стадий массопереноса, может быть рассчитан с учетом уравнений (4.8) и (4.9):

$$H = T_{\text{внут}}/T_{\text{внеш}} \quad (4.10)$$

$$H = (\beta r^2)/(D_r K_d) \quad (4.11)$$

Согласно (4.11) коэффициент H связан с равновесными и кинетическими параметрами сорбции. Величина H определяет механизм кинетики процесса: при смешаннодиффузионном механизме массопереноса скорости внешней и внутренней диффузии сопоставимы ($H \approx 1$); если $H \gg 1$, кинетика лимитируется внутренней диффузией; при $H \ll 1$ скорость ионного обмена контролируется внешней диффузией [138, 139].

Величина внешнедиффузионного кинетического коэффициента β отражает совместное действие факторов, определяющих внешнедиффузионный механизм сорбции и связанных со свойствами раствора (концентрация, вязкость, природа ионов и др.) и гидродинамическими характеристиками системы (скорость пропускания раствора, размер и форма зерен, порозность слоя (ϵ) и др.).

В частности, значение β в разбавленных растворах для ионов индия ($\lambda_{\text{In}} = 63,8 \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{эquiv})$) и реагента «Метозоль» ($\epsilon = (V - V_s)/V \approx 0,3$; $d_0 \sim 50 \text{ нм}$; $L_{\text{сл}} = 30 \text{ см}$; $\lambda_{\text{H}^+} = 349,8 \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{эquiv})$) можно рассчитать по уравнению:

$$\beta = 4,86 \cdot 10^{-4} [(1 - \epsilon)/\epsilon]^{1,53} \{ 1/[(Z_1/\lambda_1) + (Z_2/\lambda_2)]^{2/3} (v)^{0,47}/d_0^{1,53} \}, \quad (4.12)$$

где Z_1 и Z_2 – заряды обменивающихся ионов; λ_1 и λ_2 – эквивалентная электропроводность исследуемых ионов; v – линейная скорость фильтрации раствора, см/с; V – объем слоя; V_s – объем твердой фазы слоя [140].

Полученные значения кинетического коэффициента β и критерия Био (H) для ионов индия и реагента «Метозоль» приведены в табл. 4.18.

Для оценки величины критерия Био по уравнению (4.11) использовали коэффициенты распределения K_d ионов, найденные по результатам динамических опытов в области линейной зависимости C/C_0 от объема пропущенного раствора

Таблица 4.18 – Значения параметров процесса сорбции ионов индия в динамическом режиме

T, К	v, см/час	β , с ⁻¹	$D_f \cdot 10^{16}$, см ² /с	K_d	N
298	4,78 9,55 12,74	153,4 212,5 244,7	35,6	544 284 138	495 948 1952
313			41,6	909 475 231	254 485 998
328			51,4	2540 1326 644	73 141 290

($C_0 = 73,16 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³). Значение K_d определяли как отношение концентрации ионов в сорбенте и в фильтрате. Концентрацию поглощенных ионов в сорбенте рассчитывали по разности концентраций исходного раствора и фильтрата (с учетом объема порции фильтрата), отнесенной к массе сорбента в колонке (в пересчете на сухой вес).

Показано, что с увеличением скорости пропускания раствора ($v = 4,78\text{--}12,74$ см/час) значения внешнедиффузионного кинетического коэффициента возрастают ($\beta = 153,4\text{--}244,7$ с⁻¹), а коэффициенты распределения ионов – снижаются ($K_d = 544\text{--}138$ см³/г). Значения K_d возрастают (544–2540 см³/г) с повышением температуры в интервале 298–328 К. Рассчитанные для ионов индия значения $N \geq 100$, что соответствует критерию внутридиффузионного механизма кинетики сорбции. Согласно уравнению (4.10) критерий Био равен отношению масштабов времени внутри- и внешнедиффузионной стадий массопереноса. Времена $T_{\text{внут}}$ и $T_{\text{внеш}}$ можно представить в виде обратных величин скорости внешней и внутренней диффузии соответственно. В этом случае получаем, что при сопоставимых скоростях внешней диффузии In^{3+} скорость внутренней диффузии ионов индия увеличивается с ростом температуры.

Учитывая высокую удельную поверхность реагента «Метозоль» (~ 70 м²/г), следует отметить, что количественные показатели сорбции ионов индия в динамическом режиме во многом определяются процессами внешней диффузии

через пограничный вязкий слой жидкости к поверхности зерна и последующего химического взаимодействия с ионогенными группами поверхностного слоя сорбента, что подтверждает наличие прямолинейной зависимости в координатах « $\ln\beta - \ln v$ » (рис.4.16):

$$\ln\beta = 0,4749 \cdot \ln v + 7.635; R^2 = 0.999$$

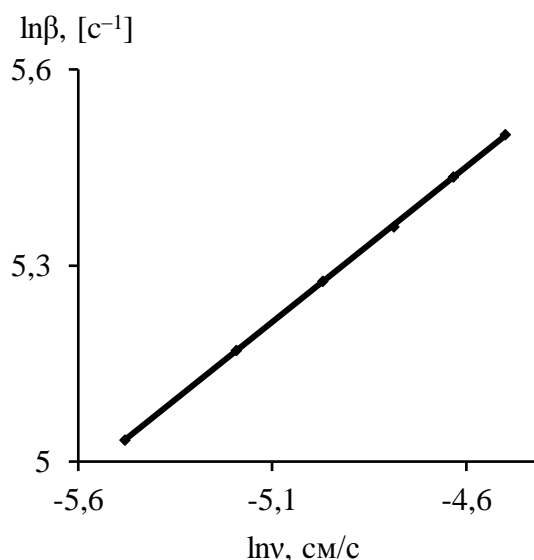


Рисунок 4.16. – Логарифмическая зависимость коэффициента массопереноса сорбата во внешнEDIFFУЗИОННОЙ модели от линейной скорости

При десорбции индия с удельной скоростью пропускания солянокислого раствора $V_{\text{ж}}/V_{\text{реак}} = 1,0 \text{ час}^{-1}$ получены две фракции объемом 7,0 и 8,3 см³ с концентрацией индия 0,63 и 0,29 г/дм³, соответственно. Степень регенерации сорбента «Метозоль» составила свыше 95 %.

4.3. Выводы

1. При сорбции в статике из модельного раствора «In–Fe(III)–Zn» по мере увеличения кислотности 1–20 г/дм³ H₂SO₄ извлечение индия остается неизменным ~70 %, а железа – снижается с 39–15 % от исходного содержания. При

дальнейшем увеличении кислотности до $100 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ извлечение индия уменьшается до 40 %; железа – до 14 %. В исследованном интервале концентрации серной кислоты извлечение цинка не превышает 6,0–7,5 %.

2. При сорбции в статике из технологического раствора после восстановления железа(III) показано, что статическая обменная емкость модифицированного алюмосиликата (COE_{Me} , моль/дм³) возрастает с увеличением равновесной концентрации металлов в растворе (рис. 4.2 а–в), а величина отношения приращений обменной емкости сорбента к равновесной концентрации металла ($\Delta\text{COE}_{\text{Me}}/\Delta C_p$) уменьшается от индия к цинку: $4,63 \text{ In} > 0,18 \text{ Fe(II)} > 0,096 \text{ Zn}$, что свидетельствует о высокой селективности ионита к индию в присутствии железа и тяжелых цветных металлов. Степень извлечения металлов, %: $\sim 87,5 \text{ In}$; $\sim 1,5 \text{ Fe(II)}$; $\sim 0,8 \text{ Zn}$.

3. С повышением температуры (25–55 °C) увеличивается скорость сорбции ионов металлов из модельных растворов «In–Fe(III)–Zn». Равновесные концентрации элементов в растворе и в фазе реагента «Метозоль» в зависимости от температуры достигались в течение 0,5–1,5 час, что сопоставимо с продолжительностью процесса для смолы Purolite S955 с индием и цинком. Количественная сорбция цинка на реагенте «Метозоль» отсутствует.

4. В целом, процесс сорбции ионов металлов на модифицированных алюмосиликатах в статических условиях протекает в смешаннодиффузионном режиме, когда контролируется диффузией в пленке раствора на границе раздела фаз «жидкость-твердое» и, собственно, в фазе сорбента.

5. На скорость диффузии ионов металлов в фазе сорбента оказывают влияние такие факторы, как радиус гидратированного иона ($r_{\text{г}} \cdot 10^8 \text{ см}$), его заряд и подвижность; коэффициент диффузии $D_{\text{г}}$ выше для индия In^{3+} ($r_{\text{г}} \cdot 10^8 = 4,6\text{--}4,9$) по сравнению с железом Fe^{3+} ($r_{\text{г}} \cdot 10^8 = 5,1\text{--}5,4$) в соответствие с увеличением радиуса гидратированного катиона.

6. Установлено, что полученные экспериментальные данные удовлетворительно описываются кинетическими уравнениями модели псевдопервого и псевдовторого порядка – значения коэффициента детерминации

$R_1^2 > 0,95$. Поскольку кинетическая модель псевдопервого порядка преимущественно характеризует взаимодействие типа «сорбат–сорбент», а модель псевдовторого порядка дополнительно учитывает взаимодействие типа «сорбат–сорбат», то при больших значениях констант k_2 по сравнению с k_1 можно предположить, что общая скорость процесса сорбции возрастает за счет дополнительного структурирования сорбата в фазе реагента «Метозоль», особенно усиливающегося с ростом температуры.

7. Исходя из значений изменения величины энергии активации, можно предположить, что для ионов индия стадией, лимитирующей скорость процесса сорбции являются диффузионные процессы ($-\Delta E \approx 15$ кДж/моль), в то время как для ионов железа(III), наряду с диффузионными процессами, возможно и химическое взаимодействие с функциональными группами модифицированных алюмосиликатов ($-\Delta E \approx 50$ кДж/моль).

8. В динамическом режиме установлено формирование стационарного фронта сорбции ионов индия реагентом «Метозоль» из производственного раствора вследствие избирательности поглощения ионов In^{3+} по отношению к ионам Fe^{2+} и Zn^{2+} . Выходные кривые сорбции ионов индия в исследованных интервалах удельной нагрузки ($V_{\text{ж}}/V_{\text{реагент}} = 1\text{--}2,7$ час⁻¹) и температуры ($T = 298\text{--}328$ К) имеют преимущественно S-образную форму; точка перегиба смещена в область низких значений удельного объема пропущенного раствора ($V_{\text{ж}}/V_{\text{реакт}}$) или малой продолжительности процесса, что свидетельствует о замедлении скорости диффузии ионов в сорбенте.

9. Величина критерия Био (отношение масштабов времени внутри- и внешнел диффузионной стадий) для ионов индия ($N \geq 100$) свидетельствует о внутренней диффузии, как лимитирующей стадии процесса сорбции. Однако, вследствие высокой удельной поверхности реагента «Метозоль» (~ 70 м²/г, следует отметить, что количественные показатели сорбции ионов индия в динамическом режиме во многом определяются процессами внешней диффузии через пограничный вязкий слой жидкости к поверхности зерна и последующего химического взаимодействия с ионогенными группами поверхностного слоя

сорбента, что подтверждает наличие прямолинейной зависимости в координатах « $\ln\beta - \ln v$ », где β – коэффициент массопереноса сорбата во внешнедиффузионной модели, а v – линейная скорость фильтрации раствора.

10. Реагент «Метозоль» может быть использован для выделения и концентрирования ионов индия из производственных растворов в сорбционных колонках в динамическом режиме. Выбор оптимальных условий проведения процесса на практике (высота слоя сорбента, состав и концентрация раствора по целевым ионам, температура и скорость его пропускания и др.) позволяет повысить эффективность разделения ионов из сложных по составу растворов методом фронтальной хроматографии.

Глава 5. Исследование и разработка технологии селективного выделения индия из растворов цинкового производства

5.1. Укрупненные испытания технологии на растворах ОАО «Электроцинк»

Укрупненные испытания по сорбции индия в динамических условиях из производственного предварительно восстановленного ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) раствора состава, г/дм³: 0,09 In^{3+} , 5,9 Fe^{2+} ; 74,2 Zn^{2+} ; 21,2 H_2SO_4 ; с объемной скоростью пропускания $V_{\text{ж}} = 25$ дм³/ час при температуре 328 К осуществляли в вельц-цехе ОАО «Электроцинк» в трех (№№ 1–3) последовательно соединенных ионообменных колонках ($d_{\text{кол}} = 2,0$ дм, $h_{\text{кол}} = 8$ дм; $V_{\text{кол}} = 25$ дм³) реагентом «Метозоль» суммарным объемом 30 дм³ ($m = 1,5$ кг; $\rho = 1,8$ г/см³; $r_0 = 25 \cdot 10^{-7}$ см; $S = 1 \cdot 10^5$ м²), иммобилизованным на кварцевом песке ($d = 1,5\text{--}2$ мм; $\Sigma L_{\text{сл}} = 24$ дм; $\Sigma V = 75$ дм³; порозность слоя $\varepsilon = (V - V_s)/V = (25 - 15)/25 \approx 0,4$) с помощью неионогенного флокулянта – 1 % «Праестол-2500» ($\Sigma V = 0,5\text{--}0,6$ дм³). Постоянство подачи раствора обеспечивали с помощью перистальтического насоса «ВНЗ-V PER». Порции раствора после сорбции на выходе из последней (третьей) колонки объемом 20, 50 и 100 дм³ анализировали на остаточную концентрацию ионов In^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} атомно-адсорбционным методом на приборе “АА-7000” (Shimadzu); концентрацию кислоты определяли титрованием. Процесс сорбции индия вели до момента появления в фильтрате индия (до «проскока»), после чего первую ступень (колонку) выводили на регенерацию. После регенерации первую колонку подключали в качестве третьей ступени сорбции и возобновляли процесс извлечения индия из раствора вплоть до наступления следующего «проскока» металла. По объему до «проскока» и объему насыщения рассчитали рабочую (ДОЕ) и полную (ПДОЕ) динамическую обменную емкость:

$$\text{ДОЕ} = C_o \cdot V_{\text{ж(дпр)}}/m$$

$$\text{ПДОЕ} = (V_{\text{ж(ур)}} \cdot C_o - \Sigma V_{\text{ж(ппр)}} \cdot C)/m,$$

где $V_{\text{ж(дпр)}}$ – объем раствора, пропущенный через ионит до «проскока» ионов индия, см^3 ; m – масса воздушно-сухого сорбента, г; $V_{\text{ж(ур)}}$ – объем раствора, пропущенный через ионит до уравнивания концентраций ионов индия в фильтрате и исходном растворе, см^3 ; $\Sigma V_{\text{ж(ппр)}}$ – суммарный объем порций фильтрата после появления ионов индия (после «проскока»), см^3 .

Десорбцию индия из реагента «Метозоль» ($V_p = 25 \text{ дм}^3$) осуществляли 25 дм^3 раствора HCl (1:1) с объемной скоростью пропускания $V_{\text{ж}} = 12,5 \text{ дм}^3/\text{час}$ при температуре 298 К. Всего было проведено три цикла «сорбция–регенерация» на колонках №№ 1–3. Полученные результаты даны в табл. 5.1.

Таблица 5.1 – Параметры процессов сорбции и десорбции индия на реагенте «Метозоль»

Сорбция				Десорбция			
№ цикла	V _{ж(дпр)} /V _р	ДОЕ	ПДОЕ	V _ж /V _р	In, г/дм ³	HCl, г/дм ³	
		мг/г				Исход.	Остаточ.
1	187	11,2	49,5	1	0,225	180	178
2	62	11,1	48,9	1	0,45	178	175
3	61	11,0	48,3	1	0,675	175	172

В ходе укрупненных испытаний воспроизведены ранее выявленные основные параметры процесса в динамическом режиме: подтверждены значения динамической и полной динамической объемных емкостей реагента «Метозоль» для индия, которые соответственно равны $\sim 11,0$ и $\sim 49,0 \text{ мг/г}$ при объемной скорости пропускания исходного раствора $V_{\text{ж}}/V_p = 1 \text{ час}^{-1}$; при проведении трех циклов «сорбция–десорбция» абсолютные значения ДОЕ и ПДОЕ остались, практически неизменными, что свидетельствует о высоких технологических свойствах реагента «Метозоль»; в процессе десорбции раствором соляной кислоты (1:1) индий полностью переходит в состав элюата, повторное использование которого на стадии регенерации свежих порций реагента «Метозоль» позволяет наращивать концентрацию индия в жидкой фазе.

Метод можно рекомендовать к промышленному внедрению.

5.2. Сорбция индия на «Метозоле» в динамическом режиме

Для технологической схемы сорбционного извлечения индия реагентом «Метозоль» из растворов выщелачивания вельц-оксида цинкового производства состава, г/дм³: 19,6 H₂SO₄; 6,23 Fe²⁺; 67,02 Zn²⁺; 0,084 In³⁺, приняты следующие исходные данные: производительность – 4 м³/час; режим работы – 300 суток в год (рис. 5.1, 5.2).

Рассмотрим технологические параметры отдельных операций.

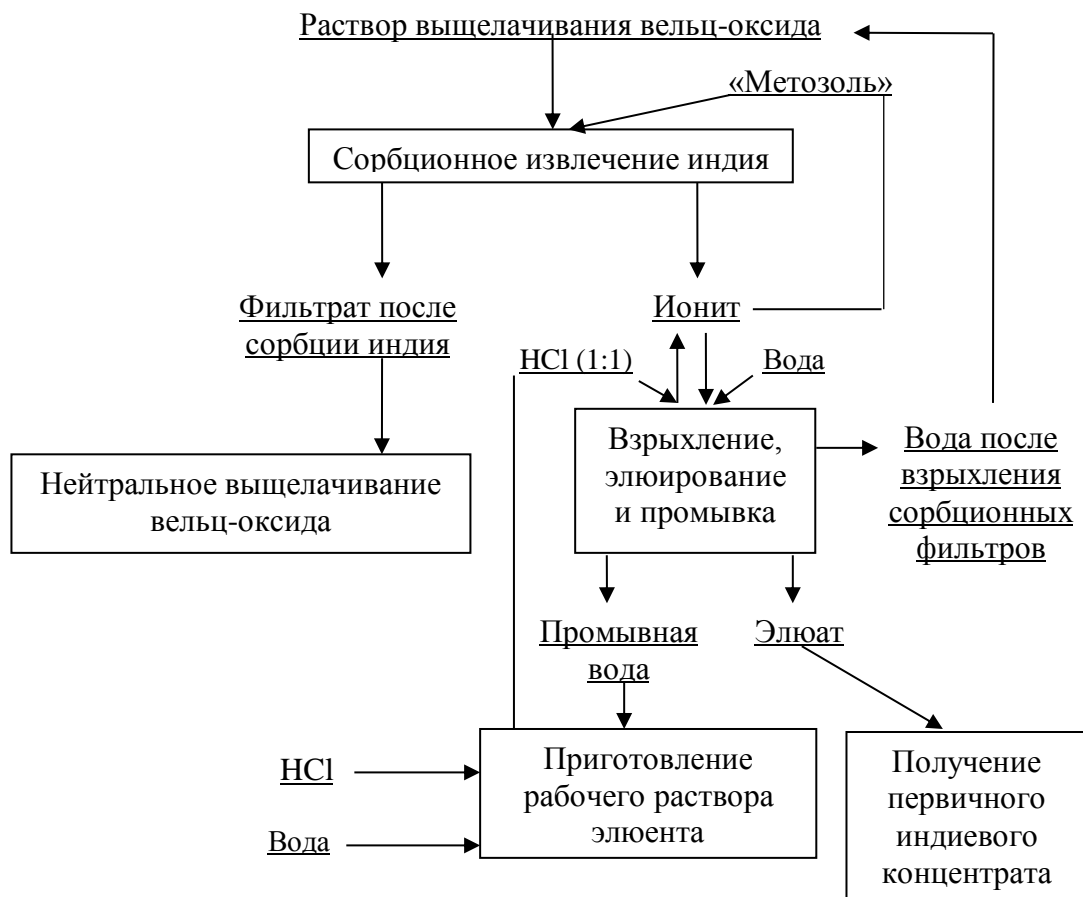


Рисунок 5.1. – Принципиальная технологическая схема извлечения индия из растворов цинкового производства

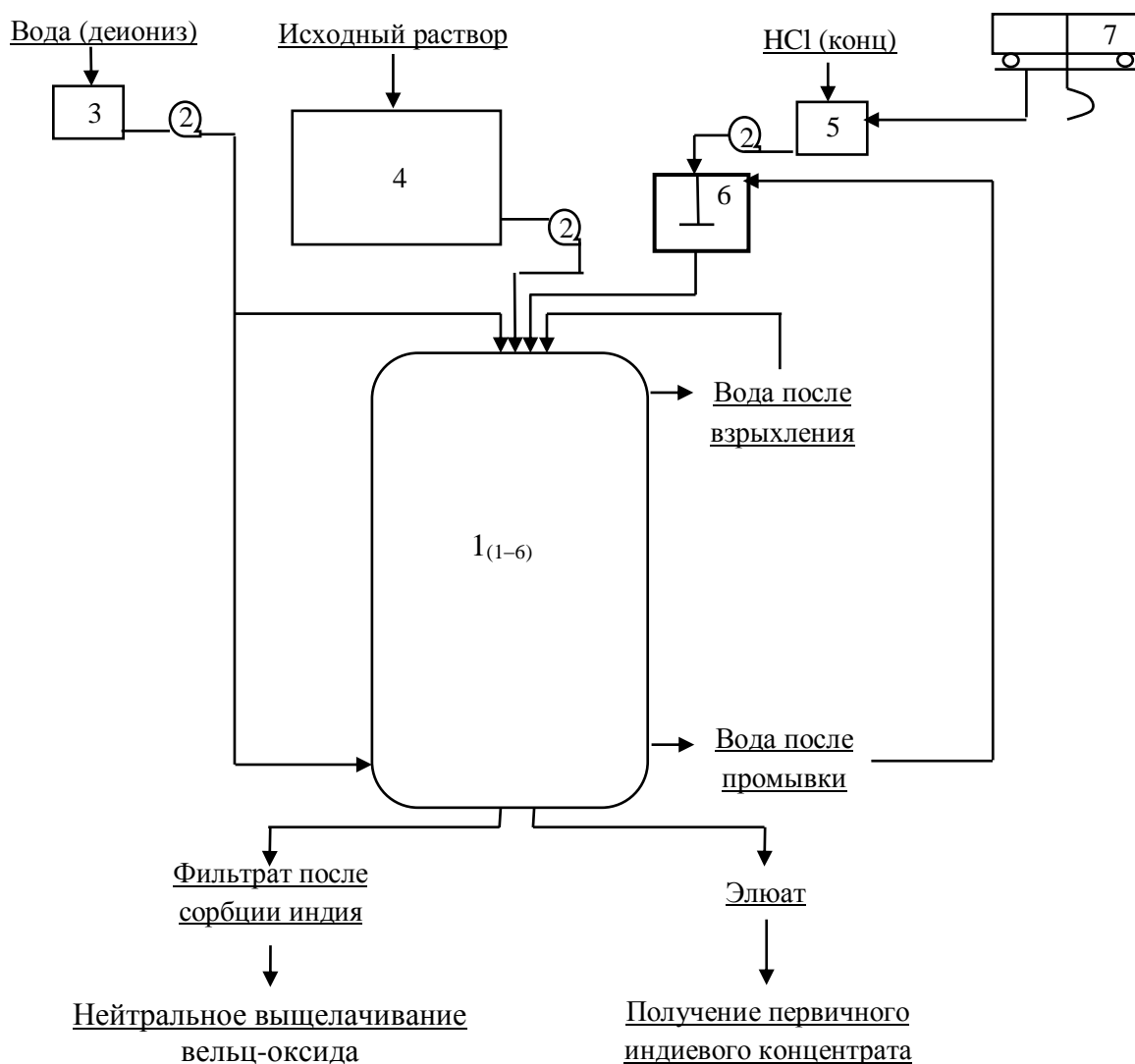


Рисунок 5.2. – Схема цепи аппаратов технологии извлечения индия из растворов цинкового производства

1 – сорбционные колонки (№№ 1–6); 2 – насосы; 3 – емкость для деионизированной воды; 4 – емкость для исходного раствора; 5 – емкость привозная с соляной кислотой концентрированной; 6 – реактор для приготовления раствора элюата; 7 – кран-балка

Сорбционное извлечение индия осуществляют подачей по направлению сверху вниз исходного раствора выщелачивания вельц-оксида из емкости (рис. 2, поз. 4) на каскад из четырех ступеней (I–IV), которыми являются последовательно работающие сорбционные фильтры №№ 1–4. Количество последовательно работающих аппаратов (рис.2, поз. 1) определяется выявленными значениями динамической обменной емкости, мг/г: $\text{ПДОЕ}/\text{ДОЕ} = 49,47/12,4 \approx 4$ при удельной скорости фильтрации $V_{\text{ж}}/V_{\text{реак}} = 1$ и температуре 55–60 °С. Величина загрузки реагента «Метозоль» в каждом фильтре определяется производительностью по

исходному раствору и составляет 4 м³ или 200 кг. Продолжительность цикла сорбции при заданной скорости фильтрации обусловлена достижением ПДОЕ и составляет 40 час. По окончании цикла сорбции фильтр № 1 выводят на операции взрыхления загрузки и десорбции, а на сорбцию вслед за фильтром № 4 подключают фильтр № 5, который начинает работать как сорбционный фильтр IV ступени. Исходный раствор на сорбцию подают на фильтр № 2 в качестве I ступени. По истечении очередного цикла сорбции на десорбцию выводят фильтр № 2, а после фильтра № 5 подключают регенерированный фильтр № 1, который начинает работать как сорбционный фильтр IV ступени.

Предлагаемый режим сорбции индия из производственных растворов обеспечивает достижение ПДОЕ для реагента «Метозоль» и степень извлечения металла не менее 95 % от исходного содержания.

Взрыхление, регенерация и отмывка ионита технологически связаны, поскольку операцию регенерации предваряет взрыхление ионита деионизированной водой после окончания сорбции индия (рис. 2, поз. 1₍₁₎), которую подают по направлению снизу вверх в количестве 6 м³ в течение 1,5 час. Для этого на трубопроводе воды после сорбционного фильтра установлена регулируемая задвижка.

После взрыхления ионита проводят десорбцию индия с одновременной регенерацией реагента «Метозоль» рабочим раствором элюента, содержащим ~180 г/дм³ соляной кислоты, объемом 4 м³ который подают из реактора (рис.2, поз.6) насосом в течение 2 час.

Полученный элюат с концентрацией индия ~1,7 г/дм³ направляют на производство первичного индиевого концентрата.

После десорбции и регенерации ионита в Н-форме проводят его отмывку от кислоты деионизированной водой объемом 4 м³ в течение 2 часов. Для этого на трубопроводе умягченной воды установлена регулируемая задвижка. Первые 2 м³ (0,5 удельных объемов) образующихся отмывочных вод направляют в реактор (рис.2, поз.6) для приготовления рабочего раствора элюента. Остальной объем отмывочных вод направляют на станцию нейтрализации.

Приготовление рабочего раствора элюента с концентрацией $\sim 180 \text{ г/дм}^3$ соляной кислоты производят в реакторе (рис. 5.2, поз. 6) при включенной мешалке, куда подают первую фракцию объемом $2,0 \text{ м}^3$ отмывочных вод после десорбции индия из реагента «Метозоль» и $2,0 \text{ м}^3$ концентрированной соляной кислоты.

Для получения готового элюента процесс перемешивания ведут не менее 5 мин после окончания загрузки концентрированной соляной кислоты.

Соляную кислоту доставляют автотранспортом три раза в неделю в привозной полиэтиленовой емкости объемом 3 м^3 (рис. 5.2, поз. 5) и кран–балкой (рис. 5.2, поз. 7) устанавливают на площадке.

Подачу серной кислоты в реактор (рис. 5.2, поз. 6) проводят из привозной емкости (рис. 2.5, поз. 5) с помощью насоса-дозатора (рис. 5.2, поз. 2).

5.3. Технологические расчеты, выбор и характеристика основного производственного оборудования

При выборе сорбционного фильтра и числа ступеней сорбции учитывали:

- производительность по исходному раствору ($0,084 \text{ г/дм}^3 \text{ In}$) – $4 \text{ м}^3/\text{час}$;
- оптимальную удельную нагрузку на ионит $V_{\text{ж}}/V_{\text{реаг}} = 1 \text{ час}^{-1}$;
- температура процесса – $55\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$;
- ПДОЕ реагента «Метозоль» $\sim 49,5 \text{ мг/г}$ ($V_{\text{ж}}/V_{\text{реаг}} \approx 40$);
- продолжительность цикла сорбции – 40 час;
- ДОЕ реагента «Метозоль» $\sim 12,4 \text{ мг/г}$ ($V_{\text{ж}}/V_{\text{реаг}} \approx 8\div 12$);
- продолжительность работы фильтра до проскока $\sim 8\div 12 \text{ час}$;
- схема очистки – четырехступенчатая.

Необходимое количество ионита на каждой ступени составило:

$$V_{\text{реар}} = 4(V_{\text{ж}}/V_{\text{реар}}) = 4 \cdot 1 = 4 \text{ м}^3 (0,2 \text{ т}).$$

Количество инертного носителя (кварцевый песок) для иммобилизации реагента «Метозоль» при порозности слоя $\varepsilon \approx 0,4$ и $(V - V_s) = 4 \text{ м}^3$ равняется:

$$V_{\text{кв}} = (V_{\text{кв}} - V_s)/\varepsilon = 4/0,4 = 10 \text{ м}^3$$

Количество ступеней сорбции (извлечения индия не менее 95 %) :

$$n_{\text{сор}} = \text{ПДОЕ}/\text{ДОЕ} = 49,5/12,4 \approx 4.$$

Количество операций десорбция/регенерация сорбционных фильтров в год:

$$m_{\text{дес/рег}} = 300(24/10) = 720 \text{ год}^{-1}.$$

Объем производственного раствора, переработанного за год:

$$V_{\text{жид(произ)}} = (4 \cdot 24) \cdot 300 = 28800 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Количество извлеченного индия за год:

$$M_{\text{In}} = (0,084)/28800 = 2419 \text{ кг/год}.$$

Таким образом, выбраны шесть фильтров ионитных параллельноточных ФИПа I–2,0–0,6 согласно ТУ 3113-003-04688393-05 производительностью 65 м³/час (диаметр – 2 м; высота – 4,86 м; давление рабочее – 0,6 МПа), из которых два в резерве. Высота фильтрующей загрузки кварцевого песка с иммобилизованным реагентом «Метозоль» составила 3,4 м при объеме загрузки – 10 м³.

При величине насыпной массы кварцевого песка и реагента «Метозоль», равной 2,6 и 1,8 т/м³, общая масса в сорбционном фильтре соответствовала:

$$M_{(\text{кв,реар})} = (6 \cdot 2,6) + (4 \cdot 1,8) = 22,8 \text{ т}.$$

Количество воды после взрыхления сорбционного фильтра рассчитали с учетом продолжительности взрыхления – 1,0 час; расхода воды на взрыхление сорбционного фильтра – 4 м³; периодичность взрыхления – 720 раз/год.

Объем воды от взрыхления за год составил:

$$V_{\text{ж(взрых)}} = 4 \cdot 720 = 2880 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Десорбция и отмывка ионита при объеме ионита на регенерацию – 4 м³; скорости подачи рабочего раствора элюента – 2,0 м³/час; количестве рабочего раствора элюента на одну операцию регенерации – 4 м³; продолжительность элюирования – 2 час; число циклов элюирования одной порцией элюента – 2. В

процессе десорбции индия раствором соляной кислоты происходит регенерация реагента «Метозоль» путем перевода его в Н-форму. Годовой объем элюента на десорбцию индия и регенерацию сорбента равен:

$$4 \cdot 360 = 1440 \text{ м}^3/\text{год}.$$

В элюате концентрация индия составила:

$$C_{\text{In}} = 2419/1440 = 1,68 \text{ кг/м}^3.$$

При удельном количестве воды на одну операцию отмывки ионита $V_{\text{ж}}/V_{\text{реак}} \approx 1$ в течение 2 час при наличии двух циклов промывки одной порцией количество воды за год составило:

$$V_{\text{ж}(1,2)} = 4 \cdot 360 = 1440 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Из указанного объема промывочных вод по целевому назначению выделены две фракции:

– на приготовление рабочего раствора элюента:

$$\Sigma V_{\text{ж}(1)} = 2,6 \cdot 360 = 936 \text{ м}^3/\text{год};$$

$$V_{\text{HCl(конц)}} = 1,4 \cdot 360 = 504 \text{ м}^3/\text{год};$$

– на станцию нейтрализации:

$$V_{\text{ж}(2)} = 1,4 \cdot 360 = 504 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Приготовление рабочего раствора элюента с концентрацией $\sim 180 \text{ г/дм}^3$ соляной кислоты и удельным расходом $V_{\text{ж}}/V_{\text{реак}} = 1$ или 4 м^3 на две операции десорбции/регенерации в течение 4 час. объем элюента за год равняется:

$$4 \cdot 360 = 1440 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Количество концентрированной соляной кислоты ($\sim 360 \text{ г/дм}^3$), необходимое для приготовления рабочего раствора элюента за год с учетом использования объема кислых (HCl 1:1) промывочных вод ($V_{\text{ж}(1)} = 1,2 \cdot 360 = 432 \text{ м}^3/\text{год}$):

$$1,4 \cdot 360 = 504 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Количество промывочных вод для разбавления концентрированной соляной кислоты при приготовлении рабочего раствора элюента в год:

$$V_{\text{ж}(1)} = 1,4 \cdot 360 = 504 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Характеристика основного технологического оборудования участка извлечения индия из технологического раствора цинкового производства

представлена в табл. 5.2. Установка вспомогательного оборудования, обвязка оборудования трубопроводами, монтаж обслуживающих площадок, вентиляционные и электрические установки, транспортные устройства, контрольно-измерительная аппаратура, сигнализационное оборудование и др. осуществляются в рамках модернизации существующего производства товарной продукции.

Таблица 5.2 – Характеристика основного технологического оборудования

№ поз	Наименование	Кол-во	Характеристика	Назначение
1	2	3	4	5
1 ₍₁₋₆₎	Сорбционный фильтр	6	Марка ФИПа I-2,0-0,6; фильтрующая загрузка – кварцевый песок, реагент «Метозоль»; цена 470 тыс. руб	Селективная сорбция индия их технологических растворов
2	Центробежный насос ХЦМ 20/25М*)	3	Производительность 8 м ³ /час; напор – 18 м; диаметр рабочего колеса – 273 мм; частота вращения – 1450 об/мин; потребляемая мощность - 2 кВт; цена 84 тыс. руб	Подача растворов: исходного на сорбцию; воды на взрыхление и промывку; соляной кислоты на приготовление элюента
3	Емкость для деионизированной воды	2	Объем 4 м ³ ; материал – полиэтилен; цена 20 тыс. руб	Подача воды на взрыхление и промывку загрузки фильтра
4	Емкость для исходного раствора	2	Объем 4 м ³ ; материал – полиэтилен; цена 20 тыс. руб	Подача исходного раствора на сорбционный фильтр
5	Емкость привозная с концентрированной соляной кислотой	1	Объем 3 м ³ , материал - полиэтилен; цена 18 тыс. руб	Транспортировка концентрированной соляной кислоты
6	Реактор для приготовления раствора элюента	1	Емкость с механическим перемешиванием, материал – сталь Х18Н9; объем 5 м ³ ; цена 350 тыс. руб	Приготовление рабочего раствора соляной кислоты
7	Кран–балка ГОСТ 7890–73	1	Грузоподъемность – 10 т; цена 750 тыс. руб	Для перемещения привозной емкости и реагентов

*) количество насосов указано без учета резерва

Материальный баланс процесса извлечения индия из технологического раствора цинкового производства составлен при условии, что потери

используемых реагентов и извлекаемого металла не превысили 0,1 % от общего количества, и поэтому ими можно пренебречь (табл. 5.3).

Таблица 5.3 – Материальный баланс технологии извлечения индия из технологического раствора

Статья баланса	Объем ¹ , м ³	Количество In, кг	Распределение, %
Сорбция индия на реагенте «Метозоль»			
Поступило:			
Исходный раствор (In = 0,084 г/дм ³)	40х720	3,36х720	100
Реагент «Метозоль» (H ⁺ – форма)	4х720	-	-
Маточный раствор (деионизированный)	1,2х720	-	-
Получено:			
Фильтрат (In < 0,001 г/дм ³)	27936	-	-
Насыщенный реагент «Метозоль»	4х720	3,36х720	100
Маточный раствор (исходный)	1,2х720	-	-
Взрыхление реагента «Метозоль»			
Поступило:			
Деионизированная вода	4х720	-	-
Насыщенный реагент «Метозоль»	4х720	3,36х720	100
Маточный раствор (исходный)	1,2х720	-	-
Получено:			
Вода после взрыхления	4х720	-	-
Насыщенный реагент «Метозоль»	4х720	3,36х720	100
Маточный раствор (деионизированный)	1,2х720	-	-
Десорбция/регенерация реагента «Метозоль»			
Поступило:			
Насыщенный реагент «Метозоль»	4х720	3,36х720	100
Маточный раствор (деионизированный)	1,2х720	-	-
Раствор элюента (HCl 1:1)	4х360	2,0166х360 (оборотный)	
Получено:			
Регенерированный «Метозоль»	4х720	-	-
Маточный раствор (элюат)	1,2х360	2,0166х360 (оборотный)	
Элюат	4х360	6,72х360	100
Отмывка реагента «Метозоль»			
Поступило:			
Регенерированный «Метозоль»	4х720	-	-
Маточный раствор (элюат)	1,2х360	2,0166х360 (оборотный)	
Деионизированная вода	4х360	-	-
Получено:			
Регенерированный «Метозоль»	4х720	-	-
Маточный раствор (деионизированный)	1,2х360	-	-
Промывной раствор для элюента	2,6х360	2,0166х360 (оборотный)	
Промывной раствор для нейтрализации	1,4х360	-	-

Для заполнения четырех последовательно работающих сорбционных фильтров требуется 800 кг реагента «Метозоль», стоимостью (табл. 5.4):

Таблица 5.4 – Затраты на оборудование единовременные с учетом амортизации

Наименование зданий, сооружений, оборудования, реактивов	Кол-во единиц	Цена, тыс. руб.	Аморт., тыс. руб.	Сумма, млн. руб.
Здание гидроотделения	—	6943,0	118,0	0,118
Канализация	—	31,3	1,3	0,0013
Технологические трубопроводы	—	72,9	12,2	0,0122
Электроосвещение	—	40,9	8,0	0,008
Электроснабжение	—	83,3	16,4	0,0164
Электрооборудование	—	120,7	23,8	0,0238
Оборудование для контроля технологии	—	65,7	11,0	0,011
Сорбционный фильтр	6	470,0	47,0	3,102
Центробежный насос	3	84,0	8,4	0,2772
Емкость для деионизированной воды	2	20,0	2,0	0,044
Емкость для исходного раствора	2	20,0	2,0	0,044
Емкость для соляной кислоты	1	18,0	2,0	0,020
Реактор для приготовления раствора элюента	1	350,0	35,0	0,385
Кран-балка	—	750,0	75,0	0,075
Реагент «Метозоль», т	1,2	80,0	8,0	0,1056
Песок кварцевый. т	93,6	20,0	2,0	2,0592
Соляная кислота, т	600	7,0	0,7	4,620
Всего:				10,9228
Неучтенные расходы (30 %)				3,2768
Итого:				14,1996

Таблица 5.5 – Эксплуатационные затраты по сорбционной технологии

Наименование затрат	Кол-во единиц	Цена, тыс. руб.	Сумма, млн. руб.
Реагент «Метозоль», т	0,12	80,0	0,0096
Песок кварцевый. т	9,36	20,0	0,1872
Соляная кислота, т	60,0	7,0	0,420
Услуги энергоцеха	—	50,0	0,050
Основная зарплата обслуживающего персонала	5	420,0	2,10
Текущий ремонт оборудования	—	—	0,780
Эксплуатация оборудования	—	—	0,810
Внутризаводское перемещение грузов	—	—	0,220
Зарплата управления цеха	—	—	0,920
Единый социальный налог	—	—	0,257
Амортизация	—	—	0,3728
Содержание зданий, сооружений	—	—	0,118
Текущий ремонт зданий	—	—	0,040
Охрана труда	—	—	0,670
Испытания, опыты, исследования	—	—	0,10
Упаковочная тара	—	—	0,050
Всего:			7,1046
Неучтенные расходы (30 %)			2,1314
Итого себестоимость:			9,236

800 кг x 80 руб/кг = 64000 руб.

Безвозвратные потери реагента составляют ~10 % или 6400 руб/год.

Количество потребляемой концентрированной соляной кислоты 600 т/год стоимостью (табл. 5.5):

$$7000 \text{ руб} \times 600 \text{ т/год} = 4,2 \text{ млн. руб/год.}$$

Заработная плата обслуживающего персонала (5 чел):

$$35000 \text{ руб} \times 12 \text{ мес.} \times 5 \text{ чел} = 2,1 \text{ млн. руб/год.}$$

Всего эксплуатационных затрат – 9,236 млн. руб/год

Размер годовой амортизации основного технологического оборудования (5–10 %) (табл. 5.2) составил:

$$(4 \cdot 0,47 + 3 \cdot 0,084 + 2 \cdot 0,02 + 2 \cdot 0,02 + 0,018 + 0,35 + 0,75) \cdot 0,05 = 0,1665 \text{ млн. руб/год.}$$

Всего текущих расходов ~7,1 млн. руб/год. Пусть сумма неучтенных расходов составляет 30 % от основных эксплуатационных затрат или ~2,1 млн. руб/год. Тогда себестоимость равняется ~9,2 млн. руб/год.

Получено товарной продукции – 2419 кг индия в 1440 м³ элюата (1,68 кг/м³) по цене 9000 руб/кг, что составляет ~50 % от стоимости индия металлического (17000 руб/кг Ин 00) на сумму выручки:

$$2419 \text{ кг} \times 9000 \text{ руб/кг} = 21,771 \text{ млн. руб/год.}$$

Ожидаемая прибыль с учетом понижающего коэффициента 0,8:

$$(21,771 - 9,236) \cdot 0,8 = 10,03 \text{ млн. руб/год,}$$

что делает внедрение предлагаемой технологии экономически обоснованным.

5.4. Математическое моделирование процесса извлечения индия

Теория математического моделирования и оптимизации представляет собой совокупность фундаментальных математических результатов и численных методов, ориентированных на нахождение и идентификацию наилучших вариантов из множества альтернатив и позволяющих избежать полного перебора

и оценки возможных вариантов. Процесс оптимизации лежит в основе всей инженерной деятельности, направленной, с одной стороны, на проектирование новых более эффективных и менее дорогостоящих технических систем и, с другой стороны, на разработку методов повышения качества функционирования существующих систем [141].

Методом многомерного регрессионного анализа и компьютерным моделированием с использованием стандартных программных пакетов выведены регрессионные уравнения – полиномы второй степени, отражающие зависимость основных показателей (Y_i) от величины параметров (X_j) процессов сорбции индия из технологических растворов цинкового производства с целью их оптимизации и последующего использования при разработке систем для эффективного управления и автоматизации разработанной технологии извлечения индия из растворов, содержащих железо и цветные металлы.

Сорбция индия

Цель операции – достижение максимальных значений полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) по индию реагента «Метозоль» (Y_1 , мг/г) при сорбции из водной фазы.

Ранее проведенными исследованиями установлено, что на величину Y_1 существенно влияют следующие технологические параметры: удельная скорость пропускания исходного раствора $X_1 = V_{\text{раст}}/V_{\text{реак}}$, час⁻¹; исходная концентрация индия в растворе $X_2 = C_{\text{мет}}$, мг/дм³; температура $X_3 = T$, К; концентрация серной кислоты в исходном растворе $X_4 = C_{\text{кис}}$, г/дм³ (табл. 5.5).

Выразили полученные экспериментальные данные) в виде полиномиальных функций (2D) в координатах “ $Y_{1(i)} - (X_i)$ ” (рис. 5.3). Критерием оценки адекватности полученных полиномиальных функций является величина достоверности аппроксимации $R_{1(i)}^2$.

$$Y_{1(1)} = 0,196X_1^2 - 2,181X_1 + 6,810; R_{1(1)}^2 = 0,999$$

$$Y_{1(2)} = -0,037X_2^2 + 1,043X_2 - 1,290; R_{1(2)}^2 = 0,999$$

$$Y_{1(3)} = -1,201X_3^2 + 15,998X_3 - 34,645; R_{1(3)}^2 = 0,997$$

$$Y_{1(4)} = 0,005X_4^2 - 0,331X_4 + 5,749; R_{1(4)}^2 = 0,999.$$

Таблица 5.5 – Влияние параметров X_1 – X_4 на ДОО «Метозоль» по индию Y_1

$X_1, \text{ час}^{-1}$	$X_2 \cdot 10^{-1}, \text{ мг/дм}^3$	$X_3 \cdot 10^{-2}, \text{ К}$	$X_4 \cdot 10^{-1}, \text{ г/дм}^3$	$Y_1 \cdot 10^{-1}, \text{ мг/г}$
0,5	8,4	3,28	2	5,70
1				4,95
2				3,15
3				2,06
4				1,20
5				0,80
1	2			0,70
	4			2,25
	6			3,55
	8			4,80
	10			5,55
	12			5,90
	8,4	2,93		1,92
		2,98		2,29
		3,03		2,89
		3,13		3,70
		3,23		4,40
		3,33		5,35
		3,28	3	4,80
			4	4,52
			5	4,24
			6	3,92
			8	3,47
			10	2,97

Затем, в режиме “Multivariate Regression” (пакет “Mathcad”) последовательно представили в аналитической форме зависимость переменной $Y_{1(i,j)}$, как функции 3D двух одновременно изменяющихся параметров X_i, X_j :

$$Y_{1(i,j)} = Y_{3D} = f(X_i, X_j) = a_{00} + a_{i0}X_i + a_{0j}X_j + a_{ij}X_iX_j + b_{i0}X_i^2 + b_{0j}X_j^2.$$

Для переменной $Y_{1(i,j)}$, в зависимости от параметров X_1 – X_4 существуют следующие функциональные зависимости 3D (рис. 5.4):

$$Y_{1(1,2)} = f(X_1, X_2) = -1,432 + 1,282X_2 - 0,262X_1X_2 + 0,197X_1^2 - 0,035X_2^2; R_{1(1,2)}^2 = 0,998;$$

$$Y_{1(1,3)} = f(X_1, X_3) = -36,253 + 17,716X_3 - 0,671X_1X_3 + 0,197X_1^2 - 1,393X_3^2; R_{1(1,3)}^2 = 0,998;$$

$$Y_{1(1,4)} = f(X_1, X_4) = 5,018 + 0,938X_4 - 1,101X_1X_4 + 0,197X_1^2 - 0,006X_4^2; R_{1(1,4)}^2 = 0,998;$$

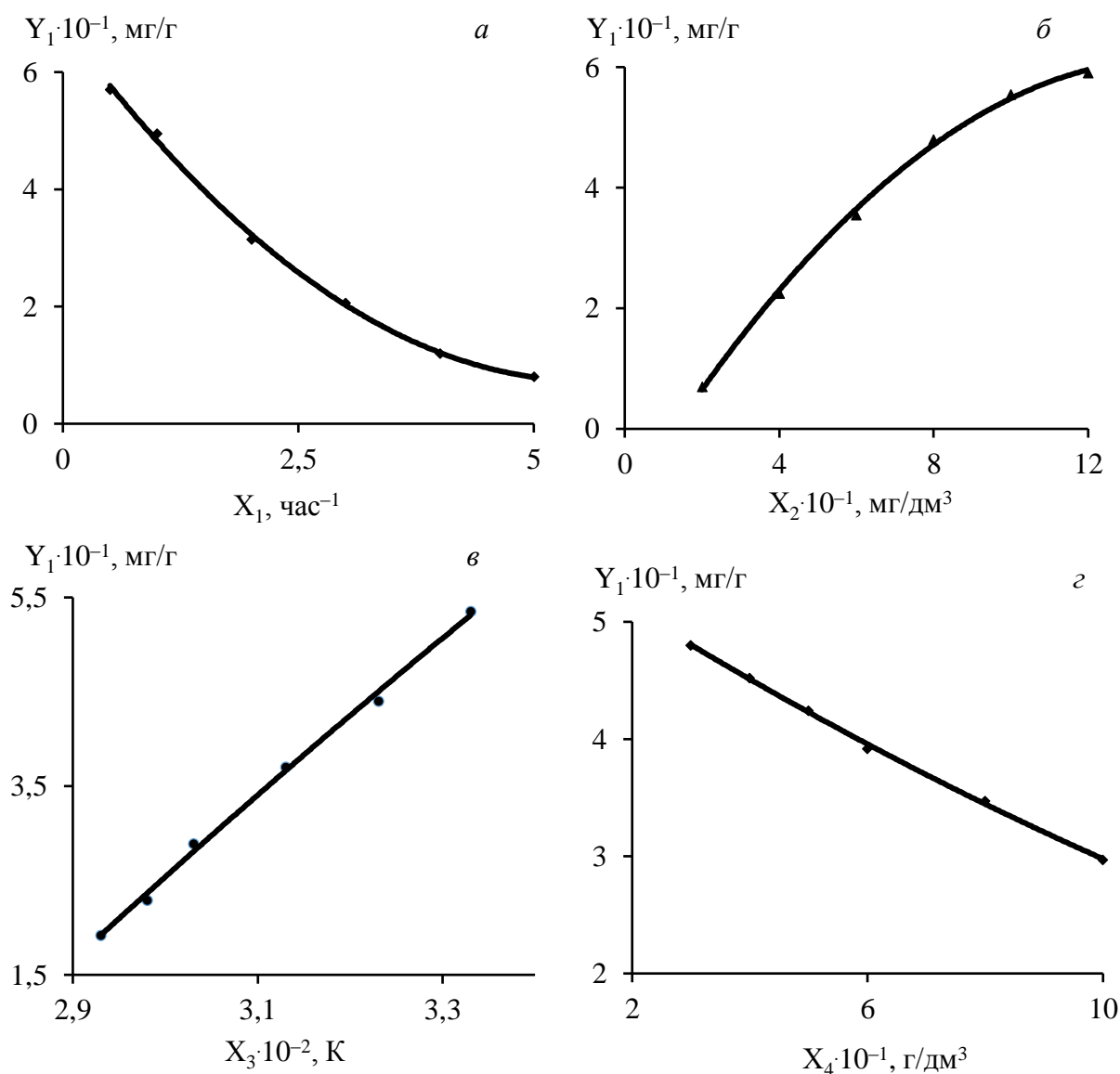


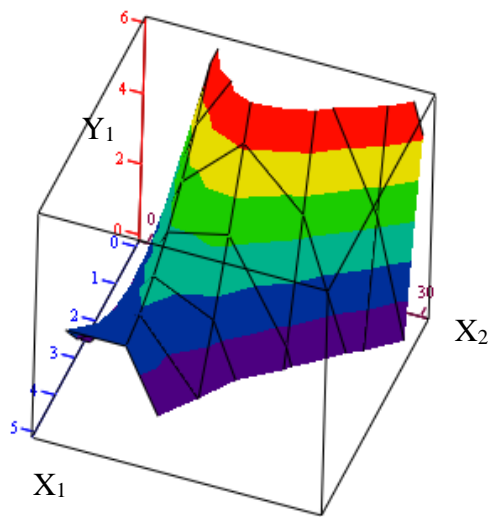
Рисунок 5.3. – Зависимость полной динамической обменной емкости реагента «Метозоль» при сорбции индия от параметров процесса: удельная скорость пропускания раствора (а); исходная концентрация металла в растворе (б); температура (в); концентрация серной кислоты (г)

$$Y_{1(2,3)} = f(X_2, X_3) = 12,027 - 5,279X_2 + 1,929X_2X_3 - 0,037X_2^2 - 1,239X_3^2; R_{1(2,3)}^2 = 0,998;$$

$$Y_{1(2,4)} = f(X_2, X_4) = -1,326 + 1,113X_2 - 0,024X_2X_4 - 0,038X_2^2 - 0,004X_4^2; R_{1(2,4)}^2 = 0,998;$$

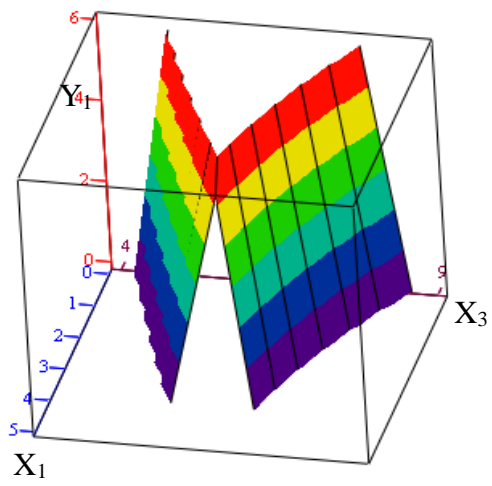
$$Y_{1(3,4)} = f(X_3, X_4) = -33,6 + 15,362 X_3 - 0,066X_3X_4 - 1,06X_3^2 - 0,003X_4^2; R_{1(3,4)}^2 = 0,996.$$

Графики поверхностей в координатах “ $Y_{1(i,j)}-f(X_i, X_j)$ ” по форме представляют собой гиперболические параболоиды, полученные перемещением



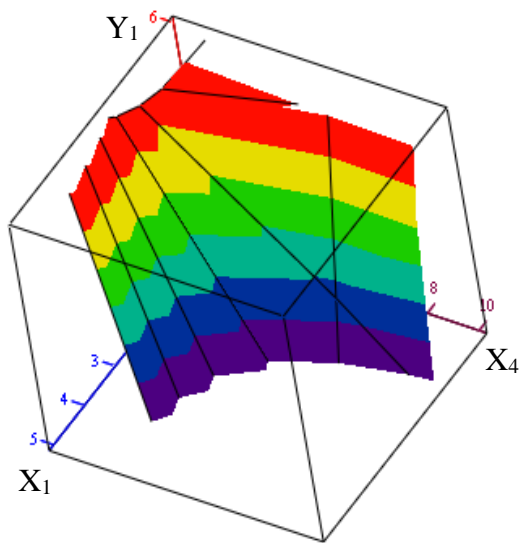
a

б

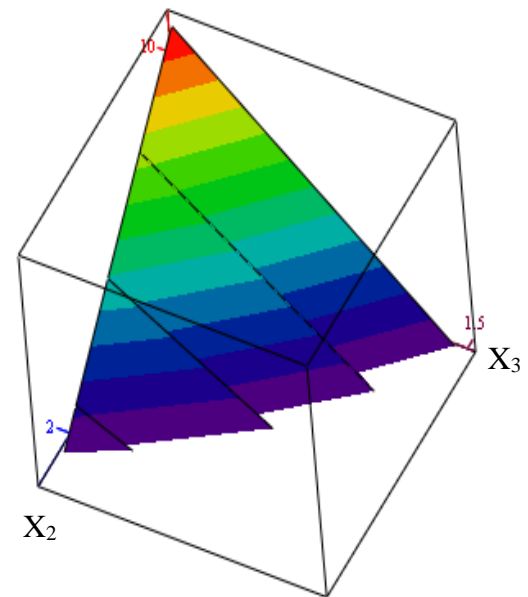


в

г



г



д

е

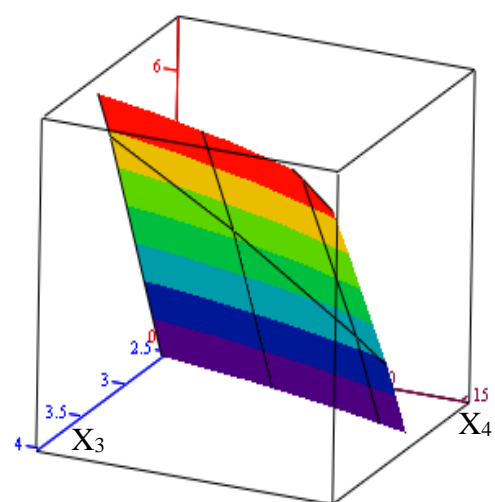
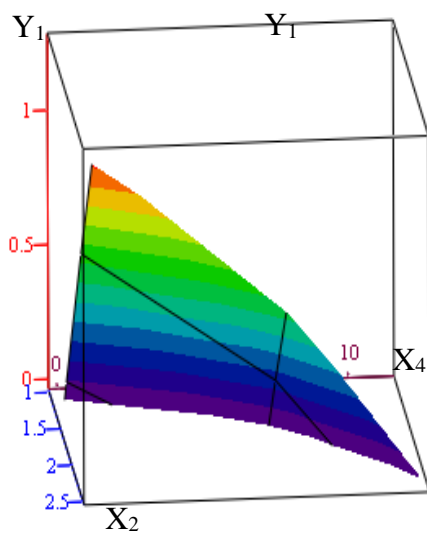


Рисунок 5.4. – Зависимость величины функций 3D: $Y_{1(i,j)} = f(X_i, X_j)$, от значений параметров X_i, X_j : 1,2 (a); 1,3 (б); 1,4 (в); 2,3 (г); 2,4 (д); 3,4 (е)

параболы в трехмерном пространстве, описываемой функцией $Y_{1(i)} = f(X_i)$, по направляющей, соответствующей зависимости $Y_{1(j)} = f(X_j)$ (рис. 5.4).

Установлено, что максимумы $Y_{1(i)}$ для функций 2D зафиксированы при следующих значениях X_i : 0,1 (1); 19,2 (2); 381 (3); 7,4 (4), в соответствие с которыми по уравнениям $Y_{1(1-3,2-4)}$ рассчитаны максимумы сечений $Y_{1(i,j)}$ для функций 3D (табл. 5.6).

Таблица 5.6 – Координаты точек максимумов сечений (X_i, X_j) и соответствующие им значения $Y_{1(i,j)} = f(X_i, X_j)$ функций 3D

$X_1, \text{ час}^{-1}$	$X_2 \cdot 10^{-1}, \text{ мг/дм}^3$	$X_3 \cdot 10^{-2}, \text{ К}$	$X_4 \cdot 10^{-1}, \text{ г/дм}^3$	$Y_1 \cdot 10^{-1}, \text{ мг/г}$
0,1	14,1	-	-	9,32
	-	3,73		10,20
	-	-	0,1	5,10
-	14,1	3,73	-	14,45
	-	-	0,1	6,78
	-	3,73		8,93

Выявленные при анализе трехмерных графиков поверхностей $Y_{3D} = f(X_i, X_j)$ закономерности вполне соответствуют физической модели процесса сорбции индия, а именно: при уменьшении удельной скорости пропускания исходного раствора и его кислотности, увеличении температуры и концентрации индия в водной фазе, значения ПДОЕ реагента «Метозоль» возрастают.

Зависимость величины переменной $Y_{1(i,j,p)}$ от значений трех параметров X_i, X_j, X_p , приведенных в табл. 5.5, можно представить в виде полиномиальных уравнений 4D: $Y_{1(i,j,p)} = Y_{4D} = f(X_i, X_j, X_p) = a_{000} + a_{i00}X_i + a_{0j0}X_j + a_{00p}X_p +$
 $+ a_{ij0}X_iX_j + a_{i0p}X_iX_p + a_{0jp}X_jX_p + b_{i00}X_i^2 + b_{0j0}X_j^2 + b_{00p}X_p^2$.

Для значений $Y_{1(i,j,p)} = Y_{4D} = f(X_i, X_j, X_p)$ получили следующие полиномиальные уравнения (4D):

$$Y_{1(1,2,3)} = 13,072 - 5,272X_2 - 0,263X_1X_2 + 2,001X_2X_3 + 0,198X_1^2 - 0,036X_2^2 - 1,350X_3^2; R_{1(1,2,3)}^2 = 0,998;$$

$$Y_{1(1,2,4)} = -1,440 + 1,337X_2 - 0,263X_1X_2 - 0,020X_2X_4 + 0,198X_1^2 - 0,036X_2^2 - 0,006X_4^2; R_{1(1,2,4)}^2 = 0,998;$$

$$Y_{1(1,3,4)} = -7,130 + 8,011X_1X_3 - 14,243X_1X_4 + 4,289X_3X_4 + 0,198X_1^2 - 1,310X_3^2 - 0,006X_4^2; R_{1(1,3,4)}^2 = 0,997;$$

$$Y_{1(2,3,4)} = -10,041 + 1,110X_2X_3 - 1,290X_2X_4 + 3,242X_3X_4 - 0,038X_2^2 - \\ - 1,166X_3^2 - 0,004X_4^2; R_{1(2,3,4)}^2 = 0,998.$$

Величины коэффициентов $a_{i,j,p}$ уравнений 4D находили, решая линейные уравнения $Y_{1(i,j,p)}$ в пакете “Maple”:

a_{000}		$x_i^{(1)} x_j^{(1)} x_p^{(1)} x_i x_j^{(1)} x_i x_p^{(1)} x_j x_p^{(1)} x_i^{2(1)} x_j^{2(1)} x_p^{2(1)}$	=	$y^{(1)}$
a_{i00}		$x_i^{(2)} x_j^{(2)} x_p^{(2)} x_i x_j^{(2)} x_i x_p^{(2)} x_j x_p^{(2)} x_i^{2(2)} x_j^{2(2)} x_p^{2(2)}$		$y^{(2)}$
a_{0j0}		$x_i^{(3)} x_j^{(3)} x_p^{(3)} x_i x_j^{(3)} x_i x_p^{(3)} x_j x_p^{(3)} x_i^{2(3)} x_j^{2(3)} x_p^{2(3)}$		$y^{(3)}$
a_{00p}		$x_i^{(4)} x_j^{(4)} x_p^{(4)} x_i x_j^{(4)} x_i x_p^{(4)} x_j x_p^{(4)} x_i^{2(4)} x_j^{2(4)} x_p^{2(4)}$		$y^{(4)}$
a_{ij0}		$x_i^{(5)} x_j^{(5)} x_p^{(5)} x_i x_j^{(5)} x_i x_p^{(5)} x_j x_p^{(5)} x_i^{2(5)} x_j^{2(5)} x_p^{2(5)}$		$y^{(5)}$
a_{i0p}	*	$x_i^{(6)} x_j^{(6)} x_p^{(6)} x_i x_j^{(6)} x_i x_p^{(6)} x_j x_p^{(6)} x_i^{2(6)} x_j^{2(6)} x_p^{2(6)}$		$y^{(6)}$
a_{0jp}		$x_i^{(7)} x_j^{(7)} x_p^{(7)} x_i x_j^{(7)} x_i x_p^{(7)} x_j x_p^{(7)} x_i^{2(7)} x_j^{2(7)} x_p^{2(7)}$		$y^{(7)}$
b_{i00}		$x_i^{(8)} x_j^{(8)} x_p^{(8)} x_i x_j^{(8)} x_i x_p^{(8)} x_j x_p^{(8)} x_i^{2(8)} x_j^{2(8)} x_p^{2(8)}$		$y^{(8)}$
b_{0j0}		$x_i^{(9)} x_j^{(9)} x_p^{(9)} x_i x_j^{(9)} x_i x_p^{(9)} x_j x_p^{(9)} x_i^{2(9)} x_j^{2(9)} x_p^{2(9)}$		$y^{(9)}$
b_{00p}		$x_i^{(10)} x_j^{(10)} x_p^{(10)} x_i x_j^{(10)} x_i x_p^{(10)} x_j x_p^{(10)} x_i^{2(10)} x_j^{2(10)} x_p^{2(10)}$		$y^{(10)}$

Зависимость величины переменной $Y_{1(i,j,p,q)}$ от значений четырех параметров X_i, X_j, X_p, X_q (табл. 5.5) можно представить в виде полиномиального уравнения 5D:

$$Y_{1(i,j,p,q)} = Y_{5D} = f(X_i, X_j, X_p, X_q) = a_{0000} + a_{i000}X_i + a_{0j00}X_j + a_{00p0}X_p + \\ + a_{000q}X_q + a_{ij00}X_iX_j + a_{i0p0}X_iX_p + a_{i00q}X_iX_q + a_{0jp0}X_jX_p + a_{0j0q}X_jX_q + \\ + a_{00pq}X_pX_q + b_{i000}X_i^2 + b_{0j00}X_j^2 + b_{00p0}X_p^2 + b_{000q}X_q^2.$$

В пакете “Excel” с помощью функции “Регрессия” получено следующее полиномиальное уравнение 5D для $Y_{1(1,2,3,4)}$:

$$Y_{1(1,2,3,4)} = Y_{5D} = f(X_1, X_2, X_3, X_4) = -8,949 - 0,264X_1X_2 + \\ + 1,188X_2X_3 - 1,297X_2X_4 + 3,269X_3X_4 + 0,198 X_1^2 \\ - 0,036X_2^2 - 1,297X_3^2 - 0,005X_4^2; R_{1(1,2,3,4)}^2 = 0,998.$$

Для проверки адекватности полиномиального уравнения 5D для функции $Y_{1(1,2,3,4)}$ провели дополнительные эксперименты по сорбции индия из растворов с не использованными ранее значениями исследованных технологических

параметров процесса. Полученные экспериментальные значения ПДОЕ сравнили с величинами, рассчитанными по уравнению $Y_{1(1,2,3,4)} = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$ (табл. 5.7).
Таблица 5.7 – Экспериментальные и расчётные значения ПДОЕ при сорбции индия из водных растворов

X_1 , час ⁻¹	$X_2 \cdot 10^{-1}$, мг/дм ³	$X_3 \cdot 10^{-2}$, К	$X_4 \cdot 10^{-1}$, г/дм ³	$Y_{1(1,2,3,4)} \cdot 10^{-1}$, мг/г		$\Delta Y_1/Y_{1(экс)}$, %
				Опытные	Расчётные	
0,25	8,4	3,28	2,0	6,14	6,38	3,9
7,0				1,01	1,04	3,0
1,0	1,0			0,096	0,1	4,2
	14,0			5,92	6,19	4,6
	8,4	3,38		5,49	5,68	3,5
		3,43		5,82	6,07	4,3
		3,28	1,0	4,85	5,08	4,7
			12,0	2,56	2,47	3,5

Выявленные расхождения между экспериментальными и рассчитанными полной динамической обменной емкости реагента «Метозоль» по индию изменяются в интервале 3,0–4,7 % от величины опытных значений переменной $Y_{1(1,2,3,4)} = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$, что подтверждает адекватность представленной в аналитической форме регрессионной зависимости процесса сорбции исследуемого металла.

Десорбция индия и регенерация реагента «Метозоль»

Цель операции – достижение максимальной степени десорбции индия ($Y_2 = \varepsilon$, %) и регенерации реагента «Метозоль» наименьшим количеством элюента – соляной кислотой (1:1). Ранее проведенными исследованиями установлено, что на величину $Y_2 = f(X_5, X_6, X_7, X_8)$ существенно влияют следующие технологические параметры: удельная скорость пропускания элюента $X_5 = V_{эл}/V_{реаг}$, час⁻¹; температура элюента $X_6 = T$, К; концентрация соляной кислоты в элюенте $X_7 = [HCl]$, г/дм³; степень насыщения ионита $X_8 = F$, % (табл. 5.8).

Таблица 5.8 – Влияние параметров X_5 – X_8 на степень регенерации ионита Y_2

$X_5, \text{час}^{-1}$	$X_6 \cdot 10^{-2}, \text{K}$	$X_7 \cdot 10^{-2}, \text{г/дм}^3$	$X_8 \cdot 10^{-1}, \%$	$Y_2 \cdot 10^{-1}, \%$
0,25	3,28	1,8	5	9,95
0,5				9,85
1				9,65
2				9,3
3				8,9
4				8,5
0,75	2,93	1,8	5	9,0
	2,98			9,2
	3,03			9,35
	3,13			9,65
	3,23			9,8
	3,33			9,9
	3,28	0,25	1	8,0
		0,5		8,5
		0,75		9,0
		1,0		9,45
		1,4		9,8
		2,0		9,9
	1,8	1,8	1	9,9
			3	9,75
			4	9,67
			6	9,5
			7	9,38
			9	9,1

Принимая во внимание наличие зависимостей $Y_{2(5-8)}$ от X_{5-8} , близких к экстремальным, выразили полученные экспериментальные данные в аналитической форме – в виде полиномиальных функций (2D): $Y_{2(5)} = f(X_5)$, $Y_{2(6)} = f(X_6)$, $Y_{2(7)} = f(X_7)$ и $Y_{2(8)} = f(X_8)$ (рис. 5.5). Критерием оценки адекватности полученных полиномиальных функций и эмпирических зависимостей служила величина достоверности аппроксимации $R_{2(i)}^2$.

Выявлено, что зависимости $Y_{2(i)} = f(X_i)$ наиболее соответствуют следующие функции (2D):

$$Y_{2(5)} = -0,0055X_5^2 - 0,3609X_5 + 10,033; R_{2(5)}^2 = 0,997;$$

$$Y_{2(6)} = -4,6315X_6^2 + 31,234X_6 - 42,753; R_{2(6)}^2 = 0,999;$$

$$Y_{2(7)} = -0,8097X_7^2 + 2,9298X_7 + 7,2847; R_{2(7)}^2 = 0,998;$$

$$Y_{2(8)} = -0,0056X_8^2 - 0,0419X_8 + 9,9386; R_{2(8)}^2 = 0,998.$$

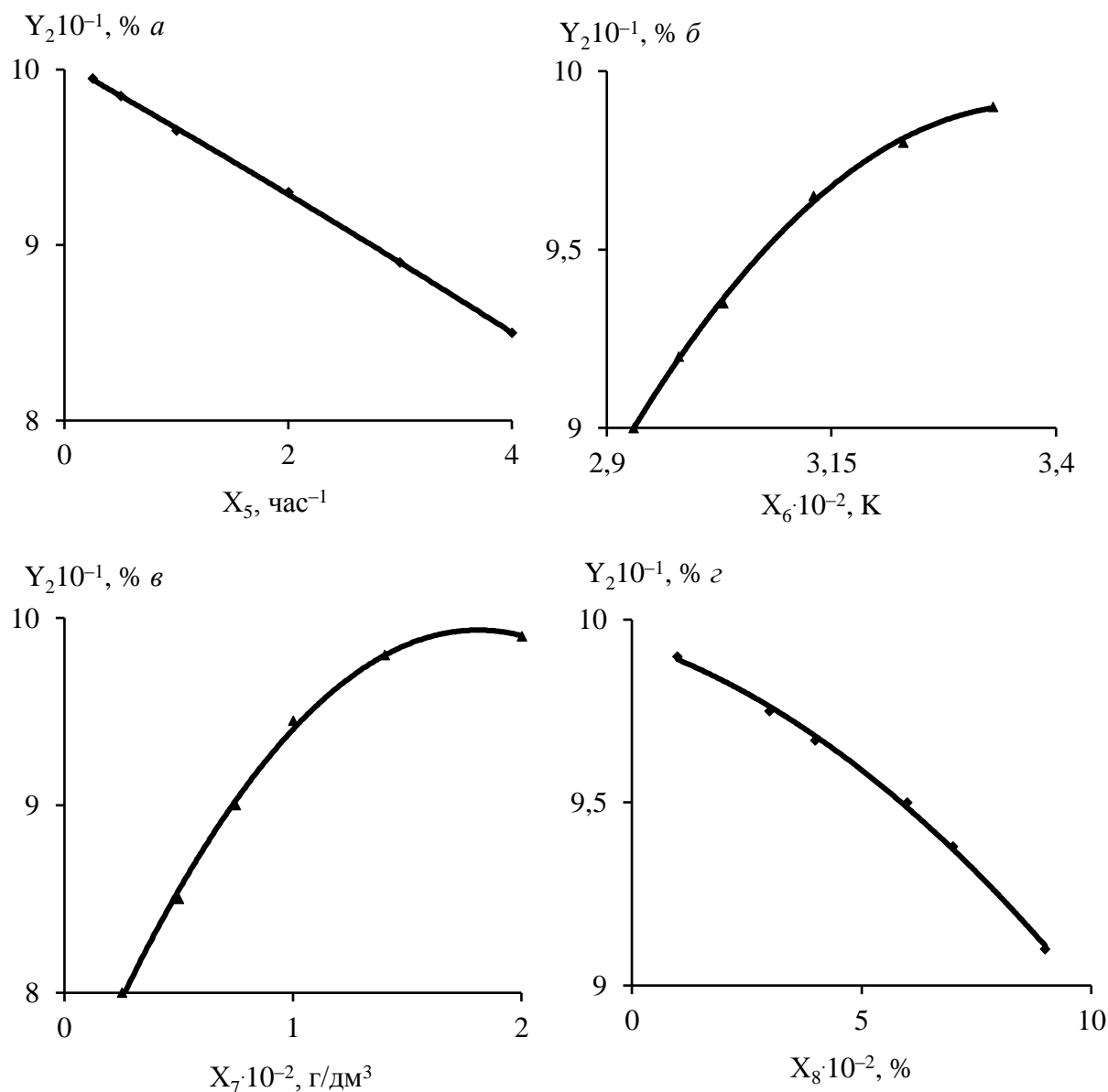


Рисунок 5.5. – Зависимость степени регенерации «Метозоль» от параметров процесса: удельная скорость пропускания элюента (а); температура (б); концентрация соляной кислоты в элюенте (в); степень насыщения ионита (г)

Затем, в режиме “Multivariate Regression” (пакет “Mathcad”) последовательно представили в аналитической форме зависимость переменной $Y_{2(i,j)}$, как функции 3D двух одновременно изменяющихся параметров X_i, X_j :

$$Y_{2(i,j)} = Y_{3D} = f(X_i, X_j) = a_{00} + a_{i0}X_i + a_{0j}X_j + a_{ij}X_iX_j + b_{i0}X_i^2 + b_{0j}X_j^2.$$

Для переменной $Y_{2(i,j)}$, в зависимости от параметров X_5 – X_8 существуют следующие функциональные зависимости 3D:

$$Y_{2(5,6)} = f(X_5, X_6) = -44,787 + 32,83X_6 - 0,111X_5X_6 - 0,008X_5^2 - 4,909 X_6^2; R_{2(5,6)}^2 = 0,992;$$

$$Y_{2(5,7)} = f(X_5, X_7) = 7,311 + 3,068X_7 - 0,204 X_5X_7 - 0,009X_5^2 - \\ - 0,843 X_7^2; R_{2(5,7)}^2 = 0,990;$$

$$Y_{2(5,8)} = f(X_5, X_8) = 9,849 + 0,086X_8 - 0,071X_5X_8 - 0,001X_5^2 - \\ - 0,013X_8^2; R_{2(5,8)}^2 = 0,978;$$

$$Y_{2(6,7)} = f(X_6, X_7) = -39,114 + 28,901X_6 + 0,892 X_6X_7 - 4,498X_6^2 - \\ - 0,821X_7^2; R_{2(6,7)}^2 = 0,997;$$

$$Y_{2(6,8)} = f(X_6, X_8) = 66,47 - 22,698 X_8 + 6,937X_6X_8 - 5,265X_6^2 - \\ - 0,015X_8^2; R_{2(6,8)}^2 = 0,907;$$

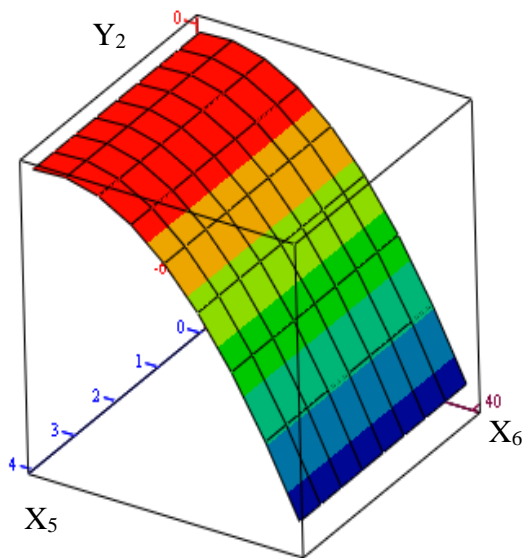
$$Y_{2(7,8)} = f(X_7, X_8) = 12,621 - 0,977X_8 + 0,581X_7X_8 - 0,869X_7^2 - \\ - 0,017X_8^2; R_{2(7,8)}^2 = 0,962.$$

Графики поверхностей $Y_{2(i,j)} = f(X_i, X_j)$ по форме представляют собой гиперболические параболоиды, полученные перемещением в трехмерном пространстве параболы, описываемой функцией $Y_{2(i)} = f(X_i)$, по направляющей, соответствующей зависимости $Y_{2(j)} = f(X_j)$ (рис. 5.6).

Максимумы $Y_{2(i)}$ для функций 2D зафиксированы при следующих значениях X_i : 0,1 (1); 19,2 (2); 381 (3); 7,4 (4), в соответствии с которыми по уравнениям $Y_{2(1-3,2-4)}$ рассчитаны максимумы сечений $Y_{2(i,j)}$ для функций 3D (табл. 5.9).

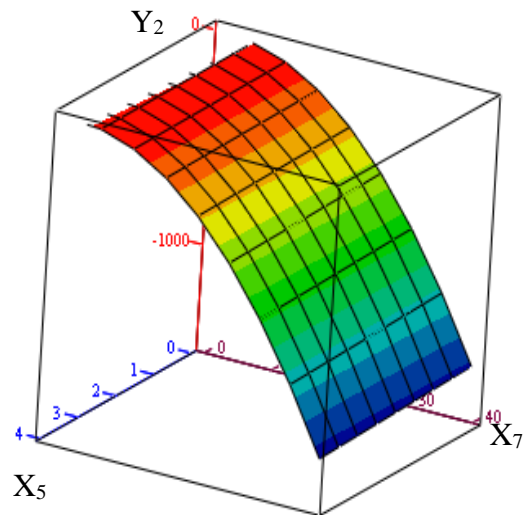
Таблица 5.9 – Координаты точек максимумов сечений (X_i, X_j) и соответствующие им значения $Y_{2(i,j)} = f(X_i, X_j)$ функций 3D

$X_5, \text{ час}^{-1}$	$X_6 \cdot 10^{-2}, \text{ К}$	$X_7 \cdot 10^{-2}, \text{ г/дм}^3$	$X_8 \cdot 10^{-1}, \%$	$Y_2 \cdot 10^{-1}, \%$
0,1	3,37	-	-	~10,0
	-	1,81		~10,0
	-	-	0,1	9,86
-	3,37	1,81	-	9,95
	-	-	0,1	6,74
	-	1,81		9,78



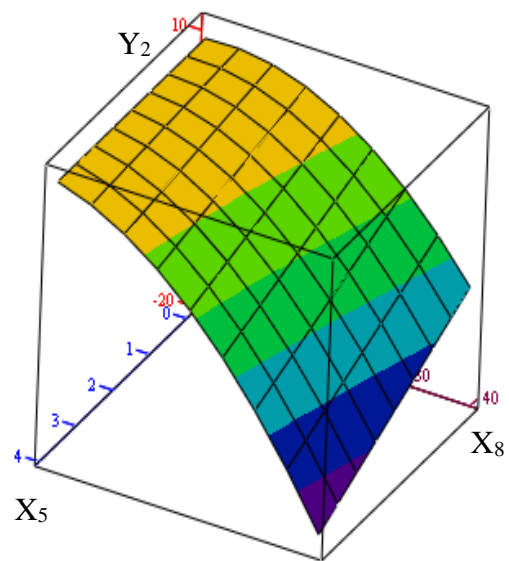
a

б



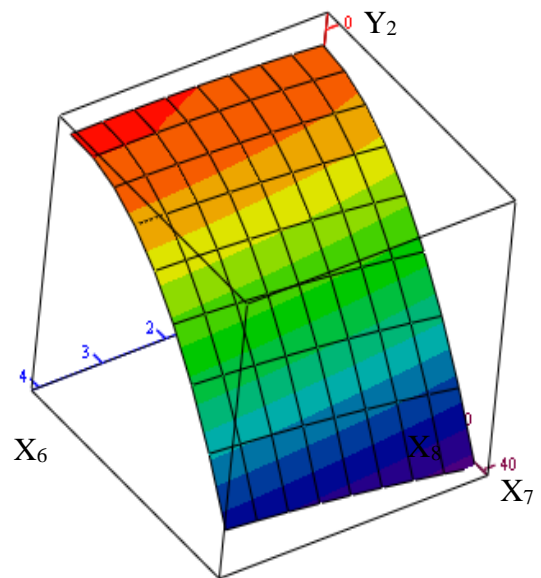
в

в



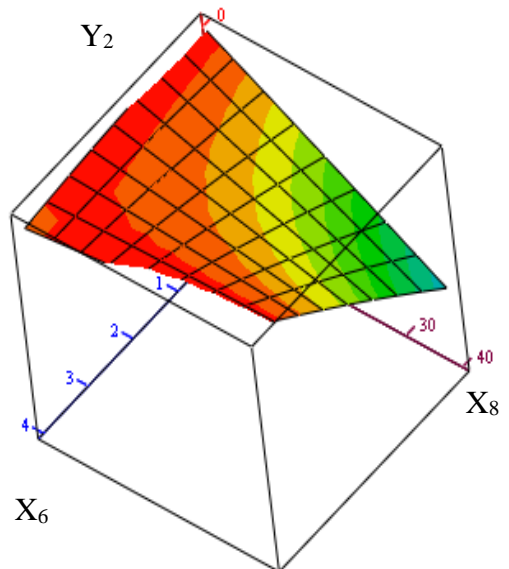
г

г



д

д



е

е

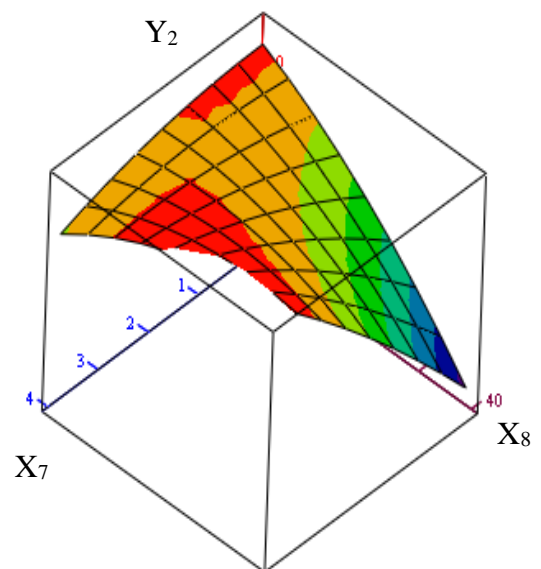


Рисунок 5.6. – Зависимость величины функций 3D: $Y_{2(i,j)} = f(X_i, X_j)$, от значений параметров X_i, X_j : 5,6 (а); 5,7 (б); 5,8 (в); 6,7 (г); 6,8 (д); 7,8 (е)

Выявленные при анализе трехмерных графиков поверхностей $Y_{i,j} = Y_{3D} = f(X_i, X_j)$ закономерности вполне соответствуют физической модели процесса десорбции индия, а именно: при снижении удельной скорости пропускания элюента (X_5) и степени насыщения сорбента (X_8), при увеличении температуры в системе (X_6) и концентрации соляной кислоты в элюенте (X_7) степень регенерации ионита (Y_2) возрастает.

Зависимость величины переменной $Y_{2(i,j,p)}$ от значений трех параметров X_i , X_j , X_p , приведенных в табл. 5.8, можно представить в виде полиномиальных уравнений 4D:

$$Y_{2(i,j,p)} = Y_{4D} = f(X_i, X_j, X_p) = a_{000} + a_{i00}X_i + a_{0j0}X_j + a_{00p}X_p + \\ + a_{ij0}X_iX_j + a_{i0p}X_iX_p + a_{0jp}X_jX_p + b_{i00}X_i^2 + b_{0j0}X_j^2 + b_{00p}X_p^2.$$

Величины коэффициентов $a_{i,j,p}$ уравнений 4D находим, решая линейные уравнения $Y_{1(i,j,p)}$ в пакете “Maple”.

Для значений $Y_{2(i,j,p)} = Y_{4D} = f(X_i, X_j, X_p)$ получили следующие полиномиальные уравнения (4D):

$$Y_{2(5,6,7)} = f(X_5, X_6, X_7) = -41,042 + 30,47X_6 - 0,113X_5X_6 + 0,889X_6X_7 - \\ - 0,0098X_5^2 - 4,77X_6^2 - 0,8395X_7^2; R_{2(3,4,5)}^2 = 0,991;$$

$$Y_{2(5,6,8)} = f(X_5, X_6, X_8) = 65,624 - 22,354X_8 - 0,072X_5X_8 + 6,853X_6X_8 - \\ - 0,004X_5^2 - 5,188X_6^2 - 0,017X_8^2; R_{2(5,6,8)}^2 = 0,963;$$

$$Y_{2(5,7,8)} = f(X_5, X_7, X_8) = 12,602 - 0,915X_8 - 0,072X_5X_8 + 0,581X_7X_8 - \\ - 0,0046X_5^2 - 0,8655X_7^2 - 0,0175X_8^2; R_{2(5,7,8)}^2 = 0,973;$$

$$Y_{2(6,7,8)} = f(X_6, X_7, X_8) = 9,469 + 9,645X_6X_7 + 3,184X_6X_8 - 5,745X_7X_8 - \\ - 5,007X_6^2 - 0,856X_7^2 - 0,02X_8^2; R_{2(6,7,8)}^2 = 0,962.$$

Зависимость величины переменной $Y_{2(i,j,p,q)}$ от значений четырех параметров X_i , X_j , X_p , X_q (табл. 5.8) можно представить в виде полиномиального уравнения 5D:

$$Y_{2(i,j,p,q)} = Y_{5D} = f(X_i, X_j, X_p, X_q) = a_{0000} + a_{i000}X_i + a_{0j00}X_j + a_{00p0}X_p + \\ + a_{000q}X_q + a_{ij00}X_iX_j + a_{i0p0}X_iX_p + a_{i00q}X_iX_q + a_{0jp0}X_jX_p + \\ + a_{0j0q}X_jX_q + a_{00pq}X_pX_q + b_{i000}X_i^2 + b_{0j00}X_j^2 + b_{00p0}X_p^2 + b_{000q}X_q^2.$$

В пакете “Excel” с помощью функции “Регрессия” получено следующее полиномиальное уравнение 5D для $Y_{2(3,4,5,6)}$:

$$Y_{2(5,6,7,8)} = Y_{5D} = f(X_5, X_6, X_7, X_8) = 9,656 - 0,072X_5X_8 + 9,663X_6X_7 + \\ + 3,206X_6X_8 - 5,757X_7X_8 - 0,006X_5^2 - 5,033X_6^2 - 0,858X_7^2 - \\ - 0,0195X_8^2; R_{2(5,6,7,8)}^2 = 0,972.$$

Для проверки адекватности полиномиального уравнения 5D для функции $Y_{2(3,4,5,6)}$ провели дополнительные эксперименты по десорбции индия и регенерации ионита с не использованными ранее значениями исследованных технологических параметров процесса. Полученные экспериментальные значения степени регенерации ионита сравнили с величинами, рассчитанными по уравнению $Y_{2(5,6,7,8)} = f(X_5, X_6, X_7, X_8)$ (табл. 5.10).

Выявленные расхождения между экспериментальными и рассчитанными значениями степени регенерации сорбента раствором соляной кислоты не превышают 2,5 % от величины опытных значений переменной $Y_2 = f(X_5, X_6, X_7, X_8)$, что подтверждает адекватность представленной в аналитической форме регрессионной зависимости степени регенерации исследуемого реагента «Метозоль» от основных технологических параметров процесса десорбции индия.

Таблица 5.10 – Экспериментальные и расчётные значения степени регенерации реагента «Метозоль» при десорбции индия из фазы ионита

X_5 , час ⁻¹	$X_6 \cdot 10^{-2}$, К	$X_7 \cdot 10^{-2}$, г/дм ³	$X_8 \cdot 10^{-1}$, %	$Y_{2(5-8)} \cdot 10^{-1}$, %		$\Delta Y_2 / Y_{2(экс)}$, %
				Опытные	Расчётные	
0,2	3,28	1,8	5	9,78	9,99	2,1
5				8,42	8,11	3,7
0,75	3,38			9,81	9,97	1,6
	3,43			9,83	9,98	1,5
	3,28	0,2		8,15	7,87	3,4
		2,2		9,24	9,58	3,7
		1,8	2	9,72	9,90	1,9
			8	8,92	9,32	4,5

5.5. Выводы

1. Технологическая схема сорбционного извлечения индия реагентом «Метозоль» из растворов выщелачивания вельц-оксида цинкового производства предусматривает многостадийный процесс выделения металла на четырех последовательно работающих сорбционных фильтрах при удельной скорости фильтрации $V_{\text{ж}}/V_{\text{реаг}} = 1$ и температуре 55–60 °С, что позволяет достигнуть следующих значений динамической обменной емкости, мг/г: 49,5 ПДОЕ; 12,4 ДОЕ «до проскока», и обеспечить практически полное извлечение индия из производственного раствора.

2. После взрыхления ионита проводят десорбцию индия с одновременной регенерацией реагента «Метозоль» эквивалентным объемом рабочего раствора элюента, содержащим ~180 г/дм³ соляной кислоты при объемной скорости $V_{\text{элюент}}/V_{\text{реаг}} = 0,5 \text{ час}^{-1}$ в течение 2 час. Полученный элюат с концентрацией индия ~1,7 г/дм³ направляют на производство первичного индиевого концентрата.

3. При переработке 28800 м³/год производственных растворов (~0,084 г/дм³ In) получено ~2,4 т/год индия на сумму ~21,7 млн. руб, что составляет порядка ~10 млн. руб/год прибыли.

4. Методом многомерного регрессионного анализа и компьютерным моделированием с использованием стандартных программных пакетов выведены регрессионные уравнения – полиномы второй степени, отражающие зависимость основных показателей (Y_i) от величины параметров (X_j) процессов сорбции и последующей десорбции индия из технологических растворов производства цинка с целью возможности их анализа, оптимизации и последующего использования при разработке систем для эффективного управления и автоматизации разработанной технологии извлечения индия из поликомпонентных растворов:

$$Y_{1(1-4)} = -8,949 - 0,264X_1X_2 + 1,188X_2X_3 - 1,297X_2X_4 + 3,269X_3X_4 +$$

$$+ 0,198 X_1^2 - 0,036 X_2^2 - 1,297 X_3^2 - 0,005 X_4^2; R_{1(1-4)}^2 = 0,998;$$

$$Y_{2(5-8)} = 9,656 - 0,072 X_5 X_8 + 9,663 X_6 X_7 + 3,206 X_6 X_8 - 5,757 X_7 X_8 - \\ - 0,006 X_5^2 - 5,033 X_6^2 - 0,858 X_7^2 - 0,0195 X_8^2; R_{2(5-8)}^2 = 0,972;$$

где $Y_1 \cdot 10^{-1}$, мг/г – полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) по индию реагента «Метозоль»; $Y_2 \cdot 10^{-1}$, % – степень десорбции индия и регенерации реагента «Метозоль»; $X_1 = V_{\text{раст}}/V_{\text{реаг}}$, час⁻¹ – удельная скорость пропускания исходного раствора; $X_2 \cdot 10^{-1}$, мг/дм³ – исходная концентрация индия в растворе; $X_3 \cdot 10^{-2}$, К – температура; $X_4 \cdot 10^{-1}$, г/дм³ – концентрация серной кислоты в исходном растворе; $X_5 = V_{\text{эл}}/V_{\text{реаг}}$, час⁻¹ – удельная скорость пропускания элюента; $X_6 \cdot 10^{-2}$, К – температура элюента; $X_7 \cdot 10^{-2}$, г/дм³ – концентрация соляной кислоты в элюенте; $X_8 \cdot 10^{-1}$, % – степень насыщения ионита.

Заключение

1. Среди основных существующих гидрометаллургических методов извлечения, очистки и разделения редких металлов: осадительные, экстракционные, мембранные, сорбционные, последние являются наиболее универсальными для решения задач получения товарной продукции и предотвращения загрязнения природных водоемов с организацией замкнутого водооборота на предприятиях цветной металлургии, поскольку включают процессы адсорбции, окисления, коагуляции и др., что позволяет удалять тонкодисперсные и растворенные неорганические примеси, разрушать органические и плохо окисляемые соединения до норм ПДК. Экономически целесообразной является сорбционная обработка технологических растворов с применением полифункциональных синтетических смол и модифицированных реагентов на основе природных или техногенных алюмосиликатов, по сравнению с используемой технологией экстракции.

2. Сорбция исследованных ионов металлов зависит от кислотности модельных растворов: для индия она протекает в широком диапазоне (4–750 г/дм³ H₂SO₄); извлечение цинка и железа(III) заметно снижается в диапазоне концентраций 4–150 г/дм³ H₂SO₄, что обуславливает большее сродство слабокислотных катионитов, включая аминофосфоновые смолы, к индию при сорбции из многокомпонентных систем.

3. Изотермы сорбции для монораствора In, бинарных растворов In–Zn и In–Fe³⁺ удовлетворительно описываются уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра. Сродство сорбентов к индию выражено следующим образом: для монораствора индия – Purolite S955 > Lewatit TP260; для раствора «In–Zn» – Lewatit TP260 > Purolite S955 > Lewatit TP272; для раствора «In–Fe³⁺» – Purolite S955 > Lewatit TP260 > Lewatit TP272.

4. Выявлен ряд селективности исследованных ионов для слабокислотных

сорбентов: $\text{In}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$ ($\leq 4 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$); коэффициенты разделения In^{3+} и Fe^{3+} убывают в ряду смол: Lewatit TP272 > Lewatit TP260 > Purolite S955.

5. Извлечение элементов из модельных моно- и многокомпонентных растворов на исследованных ионитах удовлетворительно описывается моделями псевдопервого и псевдовторого порядка ($R_i^2 = 0,91\text{--}0,99$). Значения константы скорости сорбции ионов металлов для моделей псевдопервого (k_1) и псевдовторого порядка (k_2) растут с увеличением температуры раствора.

6. Исходя из величин константы скорости k_1 и k_2 , получены следующие ряды убыли сорбируемости исследованных ионов металлов: Purolite S955 – $\text{Zn} > \text{In} > \text{Fe}^{3+}$; Lewatit TP260 – $\text{Fe}^{3+} > \text{In}$; Lewatit TP272 – $\text{In} > \text{Fe}^{3+}$. Высокие значения константы скорости извлечения цинка, соизмеримые с индием, возможно объясняются меньшим размером двухвалентного катиона и снижением стерических затруднений при внутренней диффузии в фазе смолы. Для аминофосфоновых смол константы скорости сорбции индия k_1 и k_2 снижаются в ряду: Purolite S955 > Lewatit TP260 > Lewatit TP272.

7. Относительно невысокие значения энергии активации при сорбции исследованных катионов металлов на слабокислотных смолах ($-\Delta E < 50 \text{ кДж/моль}$) указывают на то, что стадией, лимитирующей скорость процесса сорбции являются диффузионные процессы, а не химическое взаимодействие функциональных групп исследованных смол с ионами металлов.

8. В соответствие с теорией активированного комплекса (ТАК) определены значения термодинамических функций для кинетических моделей сорбции псевдопервого порядка. При сорбции ионов металлов выявлены невысокие значения энергии активации $E_a < 15 \text{ кДж/моль}$, типичные для диффузионных механизмов. Положительные значения изменения энтальпии активации $\Delta H^\#$ свидетельствуют об эндотермическом характере сорбции ионов металлов на исследованных слабокислотных катионитах. Положительная величина изменения энтропии активации $\Delta S^\#$ обусловлена процессом разрушением гидратных оболочек у ионов металлов. Установлена зависимость возрастания значений $\Delta S^\#$ в ряду $\text{Zn}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{In}^{3+}$, в соответствие с увеличением радиуса гидратированного

катиона, $\text{r} \cdot 10^{-8} \text{ см}$: 3,2 (Zn^{2+}); 4,9 (In^{3+}). Изменение энергии Гиббса активации ($-\Delta G^\#$) колеблется в интервале 12–22 кДж/моль, что характерно преимущественно для ионообменного механизма процесса сорбции.

9. При сорбции исследованных ионов металлов из кислых многокомпонентных растворов ($c_0 = 4,4 \text{ ммоль/дм}^3$; $100 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$) на смоле S955 в течение 25 мин извлечение индия составило $\sim 95\%$, железа(III) $\sim 33\%$, цинка $\sim 13\%$. Повышение значений коэффициентов разделения ионов металлов на смоле S955 ($D_p = 2,8\text{--}7,2$) достигнуто за счет повышения кислотности многокомпонентного раствора ($100 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$) и оптимизации продолжительности проведения процесса ($\tau = 25 \text{ мин}$).

10. При сравнении сорбционных характеристик смолы НФ–19 с Purolite S955 – эффективным ионитом для сорбции индия из кислых растворов цинкового производства, выявлены большие значения COE для НФ–19 по индию (в 4,9–5,4 раз), меди (в 1,9–2,8 раза) и железу (в 1,3–1,4 раза), при меньшей емкости по цинку (в 8–10 раз).

11. При сорбции из технологических сред рафинат/исходный раствор индия ($13,5/170 \text{ мг/дм}^3$) на смоле Purolite S955 в динамическом режиме (5 удельных объемов/час) преимущественно сорбируются (COE, ммоль/дм³): 333,7/267,1 цинк; 180,0/254,4 железо; 98,6/7,2 сурьма. Для индия COE составляет 1,47/6,46 ммоль/дм³. Степени извлечения элементов, %: 24,0/7,4 индий; 0,5/0,4 цинк; 1,8/2,1 железо; 37,1/24,8 сурьма.

12. При извлечении индия на ионитах в статическом режиме (Ж:Т = 100; продолжительность 24 час) из технологических сред ОАО «ЧЦЗ» смола Lewatit TP260 обладает большим значением COE по индию, в сравнении с S955 и TP272, что может быть использовано для дальнейших исследований сорбции индия в динамическом режиме.

13. Увеличение кислотности рафината с 31,5 до 300 г/дм^3 , приводит к снижению COE для цинка с 15,9 до 3,21 ммоль/дм³, наряду с увеличением COE для железа с 0,18 до 3,22 ммоль/дм³ и незначительным ростом COE для индия с 0,09 до 1,39 ммоль/дм³.

14. Процесс сорбции ионов металлов на модифицированных алюмосиликатах в статических условиях протекает в смешаннодиффузионном режиме, когда контролируется диффузией в пленке раствора на границе раздела фаз «жидкость–твердое» и, собственно, в фазе сорбента.

15. На скорость диффузии ионов металлов в фазе сорбента оказывают влияние такие факторы, как радиус гидратированного иона ($r_{\text{г}} \cdot 10^8$ см), его заряд и подвижность: для исследованных катионов значения коэффициента диффузии $D_{\text{г}}$ убывают в соответствии с увеличением радиуса гидратированного катиона:

$$\text{In}^{3+} (r_{\text{г}} \cdot 10^8 = 4,6\text{--}4,9) > \text{Fe}^{3+} (r_{\text{г}} \cdot 10^8 = 5,1\text{--}5,4).$$

16. Установлено, что полученные экспериментальные данные удовлетворительно описываются кинетическими уравнениями модели псевдопервого и псевдовторого порядка – значения коэффициента детерминации $R_1^2 > 0,95$. Поскольку кинетическая модель псевдопервого порядка преимущественно характеризует взаимодействие типа «сорбат–сорбент», а модель псевдовторого порядка дополнительно учитывает взаимодействие типа «сорбат–сорбат», то при больших значениях констант k_2 по сравнению с k_1 можно предположить, что общая скорость процесса сорбции возрастает за счет дополнительного структурирования сорбата в фазе реагента «Метозоль», особенно усиливающегося с ростом температуры.

17. Исходя из значений изменения величины энергии активации, можно предположить, что для ионов индия стадией, лимитирующей скорость процесса сорбции являются диффузионные процессы ($-\Delta E < 50$ кДж/моль), в то время как для ионов железа(III), наряду с диффузионными процессами, возможно и химическое взаимодействие с функциональными группами модифицированных алюмосиликатов ($-\Delta E \geq 50$ кДж/моль).

18. В динамическом режиме установлено формирование стационарного фронта сорбции ионов индия реагентом «Метозоль» из производственного раствора вследствие избирательности поглощения ионов In^{3+} по отношению к ионам Fe^{2+} и Zn^{2+} . Выходные кривые сорбции ионов индия в исследованных интервалах удельной нагрузки ($V_{\text{ж}}/V_{\text{реагент}} = 1\text{--}2,7$ час⁻¹) и температуры ($T = 298\text{--}$

328 К) имеют преимущественно S-образную форму; точка перегиба смещена в область низких значений удельного объема пропущенного раствора ($V_{\text{ж}}/V_{\text{реаг}}$) или малой продолжительности процесса, что свидетельствует о замедлении скорости диффузии ионов в сорбенте.

19. Величина критерия Био (отношение масштабов времени внутри- и внешнедиффузионной стадий) для ионов индия ($N \geq 100$) свидетельствует о внутренней диффузии, как лимитирующей стадии процесса сорбции. Однако, вследствие высокой удельной поверхности реагента «Метозоль» ($\sim 70 \text{ м}^2/\text{г}$), следует отметить, что количественные показатели сорбции ионов индия в динамическом режиме во многом определяются процессами внешней диффузии через пограничный вязкий слой жидкости к поверхности зерна и последующего химического взаимодействия с ионогенными группами поверхностного слоя сорбента, что подтверждает наличие прямолинейной зависимости в координатах « $\ln\beta - \ln v$ », где β – коэффициент массопереноса сорбата во внешнедиффузионной модели, а v – линейная скорость фильтрации раствора.

20. Технологическая схема сорбционного извлечения индия реагентом «Метозоль» из растворов выщелачивания вельц-оксида цинкового производства предусматривает многостадийный процесс выделения металла на четырех последовательно работающих сорбционных фильтрах при удельной скорости фильтрации $V_{\text{ж}}/V_{\text{реаг}} = 1$ и температуре 55–60 °С, что позволяет достигнуть следующих значений динамической обменной емкости, мг/г: 49,5 ПДОЕ; 12,4 ДОЕ «до проскока», и обеспечить практически полное извлечение индия из производственного раствора.

21. После взрыхления ионита проводят десорбцию индия с одновременной регенерацией реагента «Метозоль» эквивалентным объемом рабочего раствора элюента, содержащим $\sim 180 \text{ г/дм}^3$ соляной кислоты при объемной скорости $V_{\text{элюент}}/V_{\text{реаг}} = 0,5 \text{ час}^{-1}$ в течение 2 час. Полученный элюат с концентрацией индия $\sim 1,7 \text{ г/дм}^3$ направляют на производство первичного индиевого концентрата. Солянокислый раствор после отгонки InCl_4 возвращают на повторные операции регенерации минерального сорбента.

22. При переработке 28800 м³/год производственных растворов (~0,084 г/дм³ In) ожидаемый экономический эффект составит 4,3 млн. руб./год при сроке окупаемости 1,6 года.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

Дальнейшую работу по тематике диссертации возможно продолжить в следующих направлениях:

1. Изучение воспроизводимости и условий поддержания заявленной обменной емкости минерального сорбента в условиях многоциклического процесса «сорбция–десорбция»
2. Применение альтернативных эффективных элюентов при десорбции с целью исключения попадания хлор-ионов в технологический цикл производства цинка.
3. Поиск и опробование новых модификаторов для монтмориллонита, обеспечивающих повышение селективности процесса сорбции индия из поликомпонентных растворов.

Список литературы

1. Kangro W., Weingärtner F. Zur Electrochemie des Indiums // Z. Electchem. 1954. Bd. 58. № 7. S. 505–515.
2. Biedermann G., Wallin T. On the equilibrium $\text{In}^{3+} + 2\text{In}_s = 3\text{In}^+$ // Acta chem. Scand. 1960. Vol. 14. № 3. P. 594–608.
3. Visco R.E. Kinetics and equilibria of the system indium (III) – indium (I) – indium (0) in acidic solution // J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69. № 1. P. 202–207.
4. Herler L.G., Hugus Z.Z., Latimer W.M. The stability of the lower oxidation states of indium in aqueous solution // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. № 22. P. 5652–5654.
5. Пузако В.Д. Исследование в области соединений индия низших валентностей: Дис... канд. хим. наук: 05.17.02. Свердловск, 1955. 148 с.
6. Clark R.J., Criswold E., Kleinberg J. Some observations of lower halides of indium // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. № 18. P. 4764–4767.
7. Кочеткова Ф.Г., Тронеv В.Г., Гиляров О.Н. Комплексные соединения индия низшей валентности / Синтез и изучение свойств аммиако-дигалогенидов индия // Докл. АН СССР. 1962. Т. 147. № 6. С. 1373–1375.
8. Пузако В.Д., Крылов Е.И., Штольц А.К. О природе дихлорида индия // Журн. неорг. химии. 1957. Т. 2. № 8. С. 1753–1756.
9. Кульба Ф.Я., Миронов В.Е. Химия таллия (комплексные соединения). Л.: Химия, 1963. 208 с.
10. Tuck D.G. Recent studies on the stereochemistry of coordination compounds of indium // Collq. Int CNRS. 1970. № 191. P. 159–166.
11. Tuck D.G. The coordination chemistry of In (III) is reviewed // Coord. Chem. Rev. 1966. № 1. P. 286–291.
12. Tuck D.G., Woodhouser E.J. Co-ordination compounds of indium. Part. II. Solvent extraction studies of anionic halogeno – and cyano–complexes of indium (III) // J. Chem. Soc. 1964. Suppl. № 2. P. 6017–6022.

13. Tuck D.G., Woodhouser E.J., Carty P. Co-ordination compounds of indium. Part. III. Indium (III) nitrate species // J. Chem. Soc. 1966. A. № 8. P. 1077–1080.
14. Patel S.J., Sowerby D.B., Tuck D.G. Co-ordination compounds of indium. Part. V. Indium thiocyanate and its addition compounds // J. Chem. Soc. 1967. A. № 7. P. 1187–1190.
15. Grea J., Lincoln S.F. The first coordination sphere of aluminum (III), gallium (III) and indium (III) in trimethyl phosphates. A proton magnetic resonance study // Inorgan. Chem. 1972. Vol. 11. № 5. P. 1131–1132.
16. Lincoln S.F. Solvent coordination numbers of metal ions solution // Coord. Chem. Rev. 1971. Vol. 6. № 4. P. 309–329.
17. Carty A.J., Tuck D.G. Co-ordination compounds of indium. Part. IV. Adducts of indium (III) chloride, bromide and iodide with neutral donors // J. Chem. Soc. 1966. A. № 8. P. 1081–1087.
18. Adams D.M., Carty A.J., Carty P., Tuck D.G. Co-ordination chemistry of indium. Part. VI. Far-infrared spectra of indium trihalide adducts with neutral donors // J. Chem. Soc. 1968. A. № 1. P. 162–164.
19. Beattie J.R., Gilson T., Ozin G.A. Five-co-ordinate adducts of aluminum, gallium, silicon indium, and germanium // J. Chem. Soc. 1968. A. № 5. P. 1092–1094.
20. Carty A.J., Tuck D.G., Ballack E. Nuclear magnetic resonance spectra and conductivities of some metal acetylacetonates // Canad. J. Chem. 1965. Vol. 43. № 9. P. 2559–2565.
21. Carty A.J., Tuck D.G. Co-ordination compounds of indium. Part. I. Some cationic complexes of indium (III) // J. Chem. Soc. 1964. Suppl. № 2. P. 6012–6017.
22. Abram S., Maichle-Mössner C., Abram U. Indium (III) complexes with tridentate nitrogen donor ligands. Synthesis, characterization and crystal structure of complexes with pyridine-2,6-bis(acetyloxime) and 2,6-bis (1-phenyliminoethyl) pyridine // Polyhed. 1997. Vol. 16. № 13. P. 2183–2191.
23. Ершова С.Д., Жаданов Б.В., Полякова И.А., Баранова Н.Ф. Соединения индия (III) и висмута (III) с карбоксил- и фосфорсодержащими комплексами // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. № 9. С. 2245–2251.

24. Sidgwick N.V. A lecture discussing acceptors and the influence of the character of the donor // J. Chem. Soc. 1941. P. 433–443.
25. Перри А. Органические аналитические реагенты. М.: Мир, 1967. 59 с.
26. Ренгевич В.Б., Каневский Е.А. Относительная комплексообразующая способность иона In (III) // Ж. общ. химии. 1983. Т. 53. № 5. С. 1193–1194.
27. Кумок В.Н. Корреляции в устойчивости комплексных соединений галлия индия и цинка // Журн. неорг. химии. 1967. Т. 12. № 11. С. 3010–3015.
28. Zhang Wen-qing, Zhao Gao-feng, Sun Jian-min, Zhi Li-li, Gu Yu-zong. First-principles study of the geometrical and electronic structures of In_n ($n = 2\text{--}16$) clusters // Chem. Phys. 2009. Vol. 361. № 1–2. P. 44–48.
29. Блешинский С.В., Абрамова В.Ф. Химия индия. Фрунзе: Изд. АН Кирг. ССР, 1958. 370 с.
30. Campbell A.N. Some electrical and thermodynamic properties of the systems: indium trichloride–dioxane– water // Can. J. Chem. 1974. Vol. 52. P. 3769–3772.
31. Вдовенко Н.Д., Грацианский Н.Н. Коррозионная стойкость индия в органических кислотах // Укр. хим. журн. 1968. Т. 34. № 1. С. 106–107.
32. Пинаев А.К. О термодинамике выделения индия из растворов при низкотемпературном осаждении гематита // Комплексное использование минерал. сырья. 1991. № 4. С. 50–55.
33. Laidler K.J. The entropies of ions in aqueous solution. I. Dependence on charge and radius // Canad. J. Chem. 1956. Vol. 34. № 8. P. 1107–1113.
34. Geballe T.H., Morin F.J. Ionization energies of groups III and V elements in germanium // Phys. Rev. 1954. Vol. 95. № 4. P. 1085–1086.
35. Дятлова Н.М., Темкина В.Я. Комплексоны. М.: Химия, 1970. 416 с.
36. Кабачник М.И., Дятлова Н.М., Медведь Т.Я. Новые комплексообразующие реагенты – фосфорорганические комплексоны // Журн. Всесоюзн. химич. общ. им. Д. И. Менделеева. 1968. Т. 13. № 5. С. 518–523.
37. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Макарова С.Б. Синтез и применение селективных комплексонов и сорбентов / Обзор. серия «Реактивы и особо чистые вещества». М.: НИИТЭХИМ, 1978. 31 с.

38. Дятлова Н.М., Криницкая Л.В. Комплексоны в биологии и медицине / Обзор. серия «Реактивы и особо чистые вещества». М.: НИИТЭХИМ, 1986. 51 с.
39. Дятлова Н.М., Кабачник М.И., Медведь Т.Я. О некоторых особенностях комплексообразования фосфорорганических комплексонов // Докл. АН СССР. 1965. Т. 163. № 3. С. 607–610.
40. Дятлова Н.М., Жаданов Б.В., Медынец В.В. Водные растворы метилфосфонатов легкогидролизуемых элементов // Труды ИРЕА. 1969. Вып. 31. С. 414–419.
41. Свиридов В.В., Мальцев Г.И., Скрылёв Л.Д. Выделение индия из гидрометаллургических растворов методом ионной флотации // Цветные металлы. 1978. №11. С. 47–49.
42. Свиридов В.В., Мальцев Г.И., Балакин В.М. О возможности использования фосфорорганических комплексонов для выделения индия и галлия из кислых растворов // Изв. ВУЗов. Цв. металлургия. 1979. №4. С. 57–61.
43. Кабанова Л.М., Добош В.Г., Греков С.Д. Осаждение индия из сернокислых растворов пирофосфатом натрия / Теория и практика металлургии. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 190 с.
44. Гузаиров Р.С., Лейцин В.А., Греков С.Д. Растворимость и произведение растворимости пирофосфатов индия // Журн. неорг. химии. 1964. Т. 9. С. 20–23.
45. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества. Справочник. Л.: Химия, 1979. 376 с.
46. Мальцев Г.И., Свиридов В.В., Молочников Л.С. Изучение кинетики образования малорастворимых соединений индия с азот- и фосфорсодержащими реагентами // Комп. использов. минер. сырья. 1981. № 5. С. 39–43.
47. Свиридов В.В., Мальцев Г.И., Хохлов В.В. Кинетика флотации полифосфатов индия // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 1982. № 3. С. 48–53.
48. Свиридов В.В., Мальцев Г.И., Скрылёв Л.Д. Прогнозирование оптимальных концентрационных областей собирателя и коллигенда в процессах ионной флотации // Комп. исп. минер. сырья. 1982. № 8. С. 22–27.

49. Свиридов В.В., Мальцев Г.И., Скрылёв Л.Д. Об оптимальных концентрационных областях собирателя и коллигенда в процессах ионной флотации металлов подгруппы алюминия // Комп. использов. минер. сырья. 1983. № 6. С. 25–27.

50. Свиридов В.В., Мальцев Г.И. Флотация фосфатных комплексов металлов подгруппы алюминия из разбавленных растворов // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 1984. № 1. С. 67–71.

51. Jiang J., Liang D., Zhong Q. Precipitation of indium using sodium tripolyphosphate // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 106. P. 165–169.

52. Tomonaga H., Morimoto T. Indium–tin oxide coatings via chemical solution deposition // Thin Solid Films. 2001. Vol. 392. Iss. 2. P. 243–248.

53. Mottern M.L., Tyholdt F., Ulyashin A. Textured indium tin oxide thin films by chemical solution deposition and rapid thermal processing // Thin Solid Films. 2007. Vol. 515. Iss. 7–8. P. 3918–3926.

54. Kondo T., Funakubo H., Akiyama K. Deposition of undoped indium oxide thin films on stripe-patterned substrates by spray CVD // Journal of Crystal Growth. 2009. Vol. 311. Iss. 3. P. 642–646.

55. Ghimbeu C.M., Schoonman J., Lumbreras M. Porous indium oxide thin films deposited by electrostatic spray deposition technique // Ceramics International. 2008. Vol. 34. Iss. 1. P. 95–100.

56. Cordonier C.E.J., Nakamura A., Yoshioka D. A solution process for preparation of low resistance layered indium tin oxide films // Thin Solid Films. 2013. Vol. 534. P. 529–534.

57. Haleem A.M. A., Ichimura M. Electrochemical deposition of indium sulfide thin films using two-step pulse biasing // Thin Solid Films. 2008. Vol. 516. Iss. 21. P. 7783–7789.

58. Kumaresan R., Ichimura M., Sato N. Application of novel photochemical deposition technique for the deposition of indium sulfide // Materials Science and Engineering: B. 2002. Vol. 96. Iss. 1. P. 37–42.

59. Yahmadi B., Kamoun N., Bennaceur R. Structural analysis of indium

sulphide thin films elaborated by chemical bath deposition // *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 473. Iss 2. P. 201–207.

60. Wei-Che Tang, Franklin Chau-Nan Hong. Growths of indium gallium nitride nanowires by plasma-assisted chemical vapor deposition // *Thin Solid Films*. 2014. In Press. Corrected Proof.

61. Hung-Sheng Tsai, Teh-Hua Tsai. Extraction equilibrium of indium(III) from nitric acid solutions by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid dissolved in kerosene // *Molecules*. 2012. Vol. 17. P. 408–419.

62. Virolainen S., Ibane D., Paatero E. Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 107. P. 56–61.

63. Lee M.S., Ahn J.G., Lee E.C. Solvent extraction separation of indium and gallium from sulphate solutions using D2EHPA // *Hydrometallurgy*. 2002. Vol. 63. P. 269–276.

64. Fortes M.C.B., Benedetto J.S. Technical note separation of indium and iron by solvent extraction // *Minerals Engineering*. 1998. Vol. II. № 5. P. 447–451.

65. Ke J.-J., Qiu R.-Y., Chen C.-Y. Recovery of metal values from copper smelter flue dust // *Hydrometallurgy*. 1984. Vol. 12. P. 217–224.

66. Li S.-q., Tang M.-t., He J. Extraction of indium from indium-zinc concentrates // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2006. Vol. 16. P. 1448-1454.

67. Tokuyama H., Iwama T. Solid-phase extraction of indium(III) ions onto thermosensitive poly(*N*-isopropylacrylamide) // *Separation and Purification Technology*. 2009. Vol. 68. P. 417–421.

68. Hasegawa H., Rahman I.M.M., Umehara Y., Selective recovery of indium from the etching waste solution of the flat-panel display fabrication process // *Microchemical Journal*. Vol. 110. P. 133-139.

69. Rosário P.M., Martins P.J., Paiva A.P. Indium recovery from sulfuric solutions: a comparative study involving acidic organophosphorus extractants // *Hydrometallurgy 2003 – Fifth International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie –Vol. 1: Leaching and Solution Purification*. Edited by C.A. Young, A.M. Alfantazi, C.G. Anderson, D.B. Dreisinger, B. Harris, A. James. TMS (The Minerals,

Metals & Materials Society), 2003. P. 869–880.

70. Inoue K., Baba Y., Yoshizuka K. Equilibria in the solvent extraction of indium (III) from nitric acid with acidic organophosphorus compounds // Hydrometallurgy. 1998. Vol. 19. P. 393–399.

71. Gupta B., Mudhar N., Singh I. Separations and recovery of indium and gallium using bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272) // Separation and Purification Technology. 2007. Vol. 57. P. 294–303.

72. Wei-Lung Chou, Kai-Chiang Yang. Effect of various chelating agents on supercritical carbon dioxide extraction of indium(III) ions from acidic aqueous solution // Journal of Hazardous Materials. 2008. Vol. 154. P. 498–505.

73. Liua H.-M., Wua C.-C., Lin Y.-H. Recovery of indium from etching wastewater using supercritical carbon dioxide extraction // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 172. P. 744–748.

74. Li X., Zhang Y., Yao J. Kinetics of indium extraction from mechanically activated ITO scrap // Materials Sciences and Applications. 2011. Vol. 2. P. 521–525.

75. Hasegawa H., Rahman I.M.M., Egawa Y. Recovery of indium from end-of-life liquid-crystal display panels using aminopolycarboxylate chelants with the aid of mechanochemical treatment // Microchemical Journal. 2013. Vol. 106. P. 289–294.

76. Kang H.N., Lee J.-Y., Kim J.-Y. Recovery of indium from etching waste by solvent extraction and electrolytic refining // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 110. P. 120–127.

77. Huihui Maa, Yin Lei, Qiong Jia. An extraction study of gallium, indium, and zinc with mixtures of sec-octylphenoxyacetic acid and primary amine N1923 // Separation and Purification Technology. 2011. Vol. 80. P. 351–355.

78. Adhikari B.B., Gurung M., Kawakita H. Solid phase extraction, preconcentration and separation of indium with methylene crosslinked calix[4]- and calix[6]arene carboxylic acid resins // Chemical Engineering Science. 2012. Vol. 78. P. 144–154.

79. Xiong C., Han X., Yao C. Sorption behavior of In(III) ions onto cation-exchange carboxylic resin in aqueous solutions: batch and column studies // Separation

Science and Technology. 2010. Vol. 45. P. 2368–2375.

80. Li H., Liu J., Gao X. Adsorption behavior of indium(III) on modified solvent impregnated resins (MSIRs) containing sec-octylphenoxy acetic acid // Hydrometallurgy. 2012. Vol. 121–124. P. 60–67.

81. Fortes M.C.B., Martins A.H., Benedetto J.S. Indium adsorption onto ion exchange polymeric resins // Minerals Engineering. 2003. Vol. 16. P. 659–663.

82. Marinhova R.S., Silva C.N., Afonso J.C. Recovery of platinum, tin and indium from spent catalysts in chloride medium using strong basic anion exchange resins // Journal of Hazardous Materials. 2011. Vol. 192. P. 1155–1160.

83. Zhang L., Wang Y., Guo X. Separation and preconcentration of trace indium (III) from environmental samples with nanometer-size titanium dioxide // Hydrometallurgy. 2009. Vol. 95. Iss. 1–2. P. 92–95.

84. Chou W.-L., Wang C.-T., Huang K.-Y. Investigation of indium ions removal from aqueous solutions using spent coffee grounds // International Journal of Physical Sciences. 2012. Vol. 7(16). P. 2445–2454.

85. Nakamura T., Ikawa T, Nishihama S. Selective Recovery of Indium from Acid Sulfate Media with Solvent Impregnated Resin of Bis(4-cyclohexylcyclohexyl)phosphoric Acid as an Extractant // Ion Exchange Letters. 2009. Vol. 2. P. 22–26.

86. Wronski G., Debczak A., Hubicki Z. Application of the FT-IR/PAS Method in Comparison of Ga(III) and In(III) Sorption on Lewatit OC-1026 and Amberlite XAD-7 Impregnated D2EHPA // Acta physica polonica A. 2009. Vol. 116. № 3. P. 435–437.

87. Liu J.S., Chen H., Chen X.Y. Extraction and separation of In(III), Ga(III) and Zn(II) from sulfate solution using extraction resin // Hydrometallurgy. 2006. Vol. 82. P. 137–143.

88. Trochimczuk A.W., Czerwijska S. In(III) and Ga(III) sorption by polymeric resins with substituted phenylphosphinic acid ligands // Reactive & Functional Polymers. 2005. Vol. 63. P. 215–220.

89. Trochimczuk A.W., Horwitz E.P., Alexandratos S.D. Complexing properties

of diphonix, a new chelating resin with diphosphonate ligands, toward Ga(III) and In(III) // *Separation Science and Technology*. 1994. Vol. 29(4). P. 543–549.

90. Yuan Y., Liu J., Zhou B. Synthesis of coated solvent impregnated resin for the adsorption of indium (III) // *Hydrometallurgy*. 2010. Vol. 101. P. 148–155.

91. Kwak N.-S., Park H.-M., Hwang T. S. Preparation of ion-exchangeable nanobeads using suspension polymerization and their sorption properties for indium in aqueous solution // *Chemical Engineering Journal*. 2012. Vol. 191. P. 579–587.

92. Hwang C.W., Kwak N.-S., Hwang T.S. Preparation of poly(GMA-co-PEGDA) microbeads modified with iminodiacetic acid and their indium adsorption properties // *Chemical Engineering Journal*. 2013. Vol. 226. P. 79–86.

93. Kwak N.-S., Baek Y., Hwang T.S. The synthesis of poly(vinylphosphonic acid-co-methacrylic acid) microbeads by suspension polymerization and the characterization of their indium adsorption properties // *Journal of Hazardous Materials*. 2012. Vol. 203–204. P. 213–220.

94. Hasegawa H., Rahman I.M.M., Egawa Y. Chelant-induced reclamation of indium from the spent liquid crystal display panels with the aid of microwave irradiation // *Journal of Hazardous Materials*. 2013. Vol. 254–255. P. 10–17.

95. Оспанова Г. Ш., Буркитбаев М. М., Наурызбаев М. К. Сорбция ионов благородных металлов на клиноптилолите // *Цветные металлы*. 2000. № 11–12. С. 68–74.

96. Величко Л.Н., Рубановская С.Г. // Сб. докл. II науч.-практ. конф. «Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов» в рамках 11-й Междунар. выставки «Металл–Экспо–2005». Москва, 17 нояб. 2005 г. // *Цв. металлургия*. 2005. № 11. С. 18–20.

97. Рубановская С.Г., Величко Л.Н. Использование нетрадиционных материалов при извлечении ионов тяжелых металлов гидрометаллургическими способами // *Изв. ВУЗов. Цветная металлургия*. 2010. № 5. С. 7–10.

98. Рубановская С.Г., Величко Л.Н., Донскова И.И. Исследования очистки водных растворов от ионов Cr (VI), Cu (II) и Zn (II) цветных и редких металлов // *Цветная металлургия*. 2007. № 2. С. 13–18.

99. Везенцев А.И. Исследование эффективности сорбции ионов Cu (II) и Pb(II) нативными формами монтмориллонитовых глин Белгородской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 5. С. 807–811.
100. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М.: Государственное издательство геологической литературы, 1951. 543 с.
101. Calagui M.J.C., Senoro D.B., Kan C.-C. Adsorption of indium(III) ions from aqueous solution using chitosan-coated bentonite beads // Journal of Hazardous Materials. 2014. Vol. 277. P. 120–126.
102. Benedicto A., Degueldre C., Missana T. Gallium sorption on montmorillonite and illite colloids: Experimental study and modelling by ionic exchange and surface complexation // Applied Geochemistry. 2014. Vol. 40. P. 43–50.
103. Şenol Z.M., Ulusoy U. // Thallium adsorption onto polyacrylamide–aluminosilicate composites: A Tl isotope tracer study // Chemical Engineering Journal. 2010. Vol. 162. Iss. 1. P. 97–105.
104. Chen C., Zhou W., Yang Q. Sorption characteristics of nitrosodiphenylamine (NDPhA) and diphenylamine (DPhA) onto organo- bentonite from aqueous solution // Chemical Engineering Journal. 2014. Vol. 240. P. 487–493.
105. Chatterjee M., Bhattacharya D., Hayashi H. Hydrothermal synthesis and characterization of indium containing beta zeolite // Microporous and Mesoporous Materials. 1998. Vol. 20. Iss. 1–3. P. 87–91.
106. Mihályi R.M., Beyer H.K., Mavrodinova V. Study of the reductive solid-state ion exchange of indium into an NH₄-beta zeolite // Microporous and Mesoporous Materials. 1998. Vol. 24. Iss. 4–6. P. 143–151.
107. Berndt H, Schütze F.-W., Richter M. Selective catalytic reduction of NO under lean conditions by methane and propane over indium/cerium-promoted zeolites // Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 40. Iss. 1. 2003. P. 51–67.
108. Decolatti H. P., Martínez-Hernández A., Gutiérrez L.B. Characterization of dispersed indium species obtained by thermal treatment of In–NH₄-zeolites and their impact on the SCR of NO_x // Microporous and Mesoporous Materials. 2011. Vol. 145. Iss. 1–3. P. 41–50.

109. Beyer H.K., Mihályi R.M., Minchev Ch. Study of the reductive solid-state ion exchange of indium into NH_4NaY -zeolite // *Microporous Materials*. 1996. Vol. 7. Iss. 6. P. 333–341.
110. Parvulescu V.I., Frunza L., Catana G. Acidic and textural properties of H-ZSM-5 impregnated with gallium, indium or thallium // *Applied Catalysis A: General*. 1995. Vol. 121. Iss. 1. P. 69–79.
111. King L.M., Gisselquist J., Koster S.C. 05-P-16 - Synthesis, characterization and structural aspects of novel microporous indium // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2001. Vol. 135. P. 247–250.
112. Han S., Schmitt K.D., Chang C.D. Why In^{3+} is not isomorphously substituted into zeolite ZSM-5: reaction of ZSM-5 with aqueous InF_3 // *Inorganica Chimica Acta*. 2000. Vol. 304. Iss. 2. P. 297–300.
113. Лазарев А.М., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976. 184 с.
114. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд. АН СССР, 1962. 311 с.
115. Коростелев П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. М.: Металлургия, 1977. 400 с.
116. Басаргин Н.Н., Ахмедли М.К., Кафарова А.А. Спектрофотометрическое изучение взаимодействия алюминия, галлия и индия с 2-бром-4,5-диоксибензол-(1-азо-1')-бензол-4'-сульфокислотой (натриевая соль) // *Журн. аналит. химии*. 1970. Т. 25. № 8. С. 1497–1502.
117. Солдатов В.С., Бычков В.А. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988. 359 с.
118. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Метод исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
119. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 258 с.
120. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Химия, 1978. 344 с.
121. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты

(комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.

122. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.

123. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. 404 с.

124. Балданова Д.М., Танганов Б.Б. Плазменно-гидродинамическая концепция состояния ионов в растворах электролитов в оценке некоторых свойств. М.: Изд-во «Академия Естествознания», 2012. 324 с.

125. Балданов М.М., Балданова Д.М., Жигжитова С.Б., Танганов Б.Б. К проблеме радиусов гидратированных ионов // Доклады АН ВШ РФ. 2006. № 2(7). С. 32–38.

126. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. // Separ. Purif. Methods. 2000. Vol. 29. № 2. P. 189–232.

127. Cheung W.H., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2003. Vol. 78. № 5. P. 562–571.

128. Неудачина Л.К., Петрова Ю.С., Засухин А.С. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 1. С. 87–95.

129. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ГИИЛ, 1948. 583 с.

130. Кемпбел Дж. Современная общая химия. Т. 2. М.: Мир, 1975. 476 с.

131. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. 400 с.

132. Казицина Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971. 264 с.

133. Общая химическая технология органических веществ / Д.Д. Зыков, В.А. Деревицкая, Е.Б. Простянская и др. М.: Химия, 1966. 608 с.

134. Борис Радионов, Геннадий Мальцев. Индий в водных растворах. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing Gmbx & Co. KG, 2014. 352 с.

135. Тимофеев К.Л., Усольцев А.В., Мальцев Г.И., Тутубалина И.Л. Сорбция индия, железа и цинка из многокомпонентных систем на аминофосфоновых смолах // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т.23. № 3. С. 273–278.
136. Туницкий Н.Н., Андреев В.И. К теории динамики сорбции и хроматографии // Журн. физ. химии. 1954. Т. 28. Вып. 11. С. 2007–2020.
137. Прохоров А.М. Большая физическая энциклопедия: В 5 т. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т.1. 704 с.
138. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Комарова В.Н. и др. Теоретические основы деминерализации пресных вод. М.: Наука, 1975. 327 с.
139. Венецианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 237 с.
140. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. М.; Л.: Хим. лит., 1964. Т. 3. 1002 с.
141. МОП–СБИС. Моделирование элементов и технологических процессов / Под ред. П. Антонетти, Д. Антониадиса, Р. Даттона, У. Оулдхема: Пер. с англ. М.: Радио и связь, 1988. 496 с.
142. Патент 2215695 РФ. Способ очистки природных и сточных вод, содержащих катионы щелочно-земельных и щелочных металлов с большим ионным радиусом / В.В. Свиридов, А.В. Свиридов, А.Ф. Никифоров; заявл. 28.03.2001; опубл. 10.11.2003, Бюл. № 31. 3 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

**Приложение 1. ИК-спектры матрицы синтетических сорбентов,
синтетического сорбента Purolite S-955 в исходном состоянии и насыщенном
индием, цинком, железом**

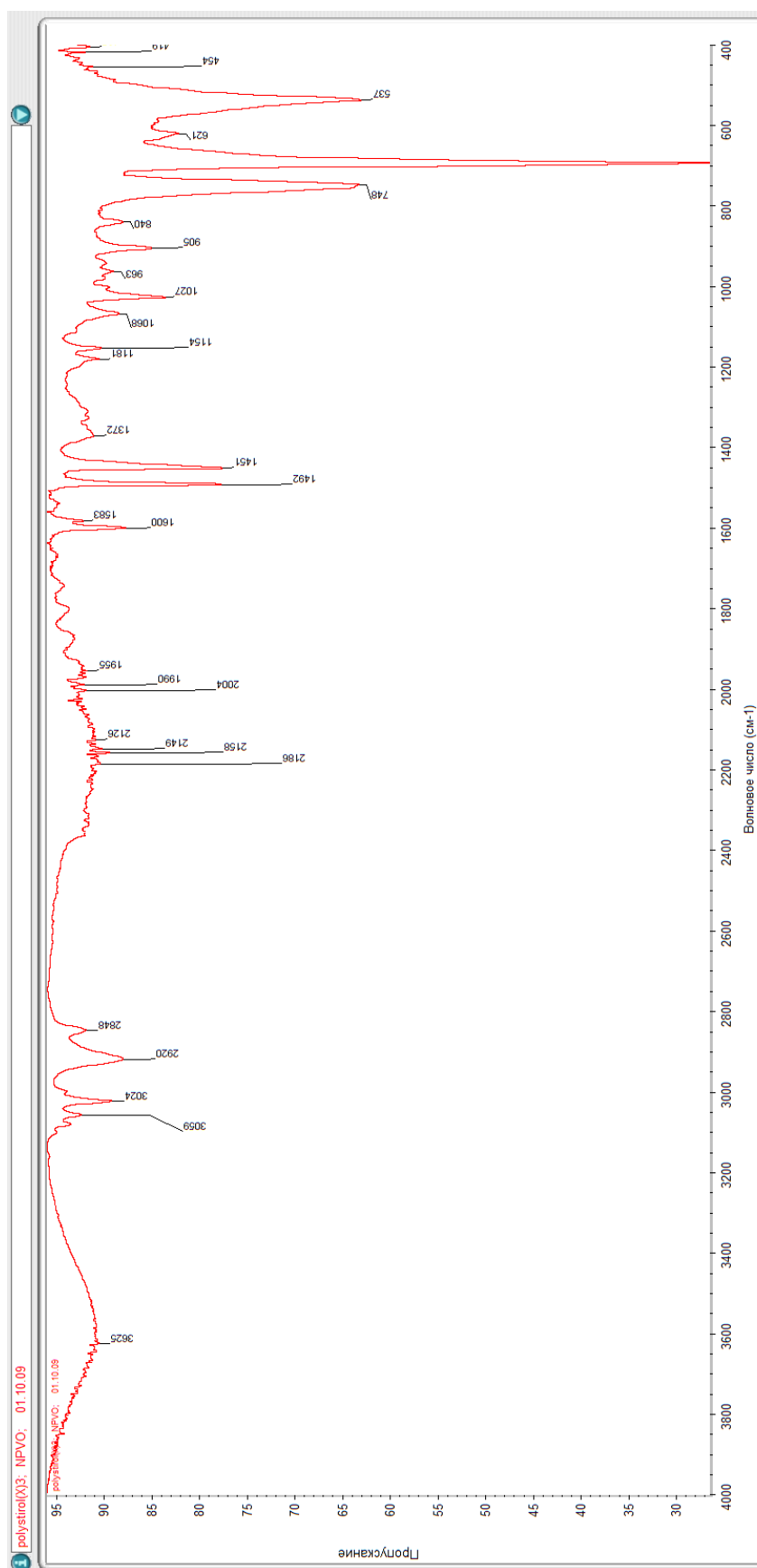


Рисунок 1 – ИК-спектр полистирола (матрица)

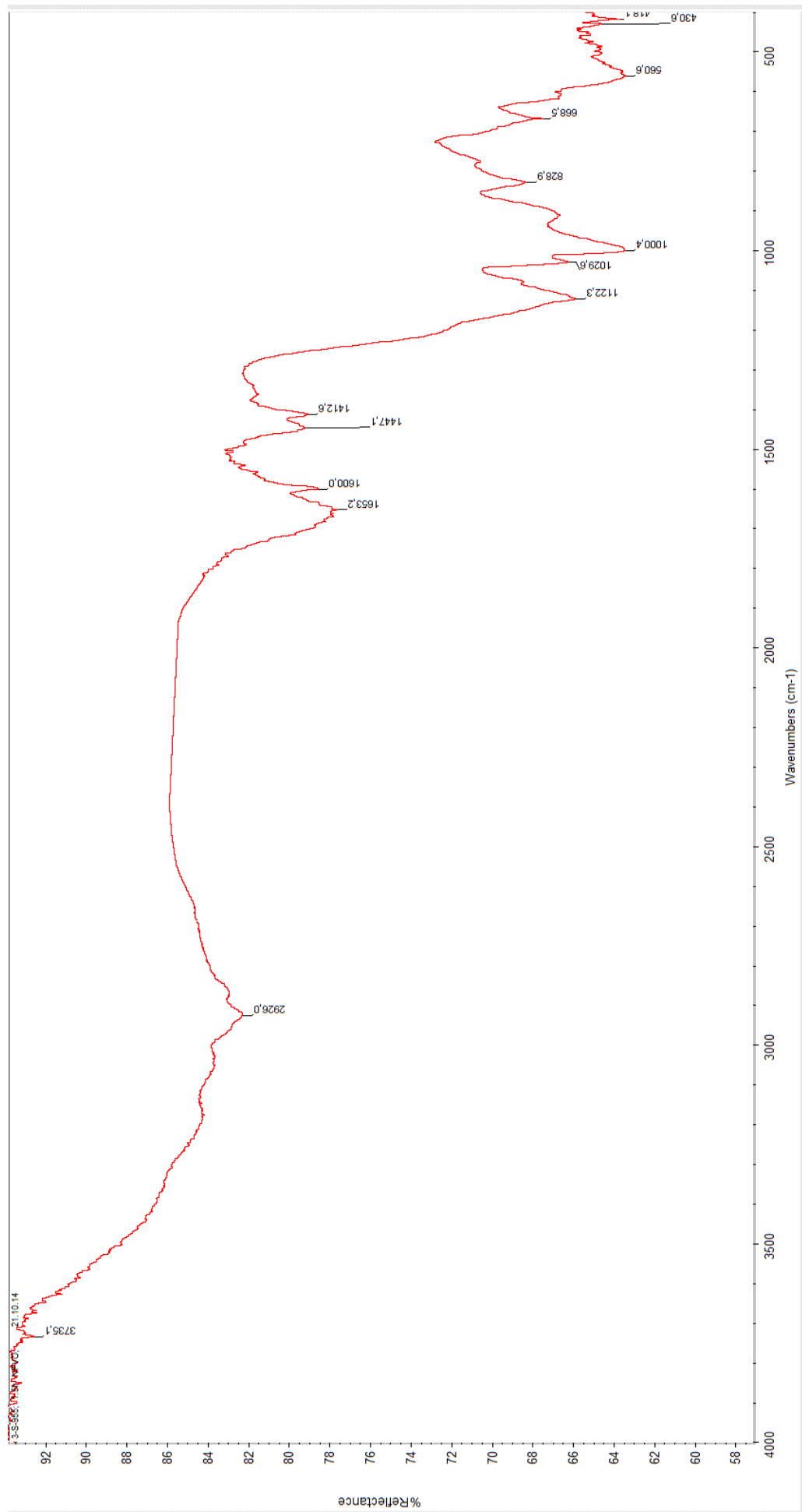


Рисунок 2 – ИК-спектр смолы R955 (исходная)

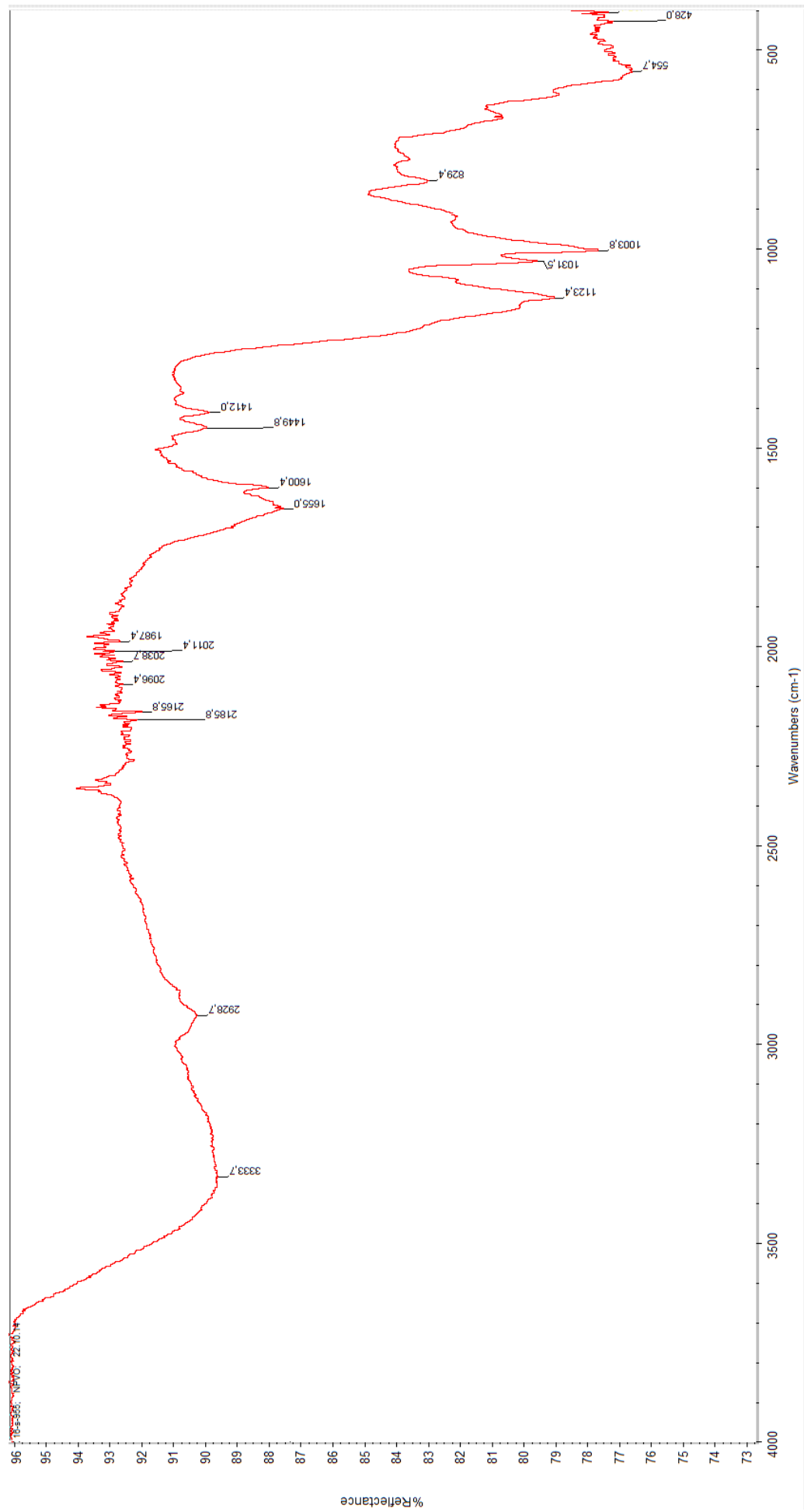


Рисунок 3 — ИК-спектр S955+Zn

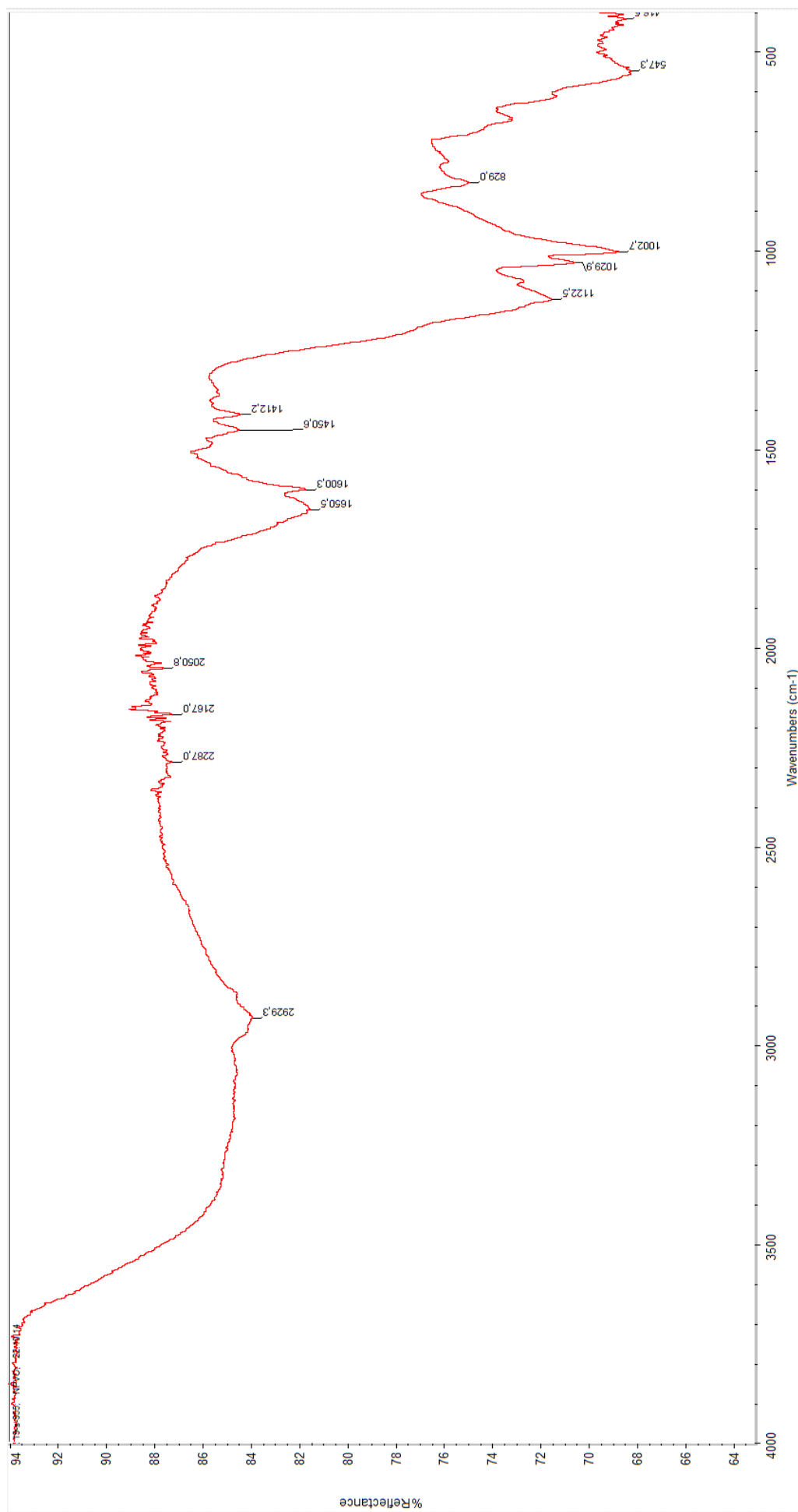


Рисунок 4 – ИК-спектр S955+Fe(III)

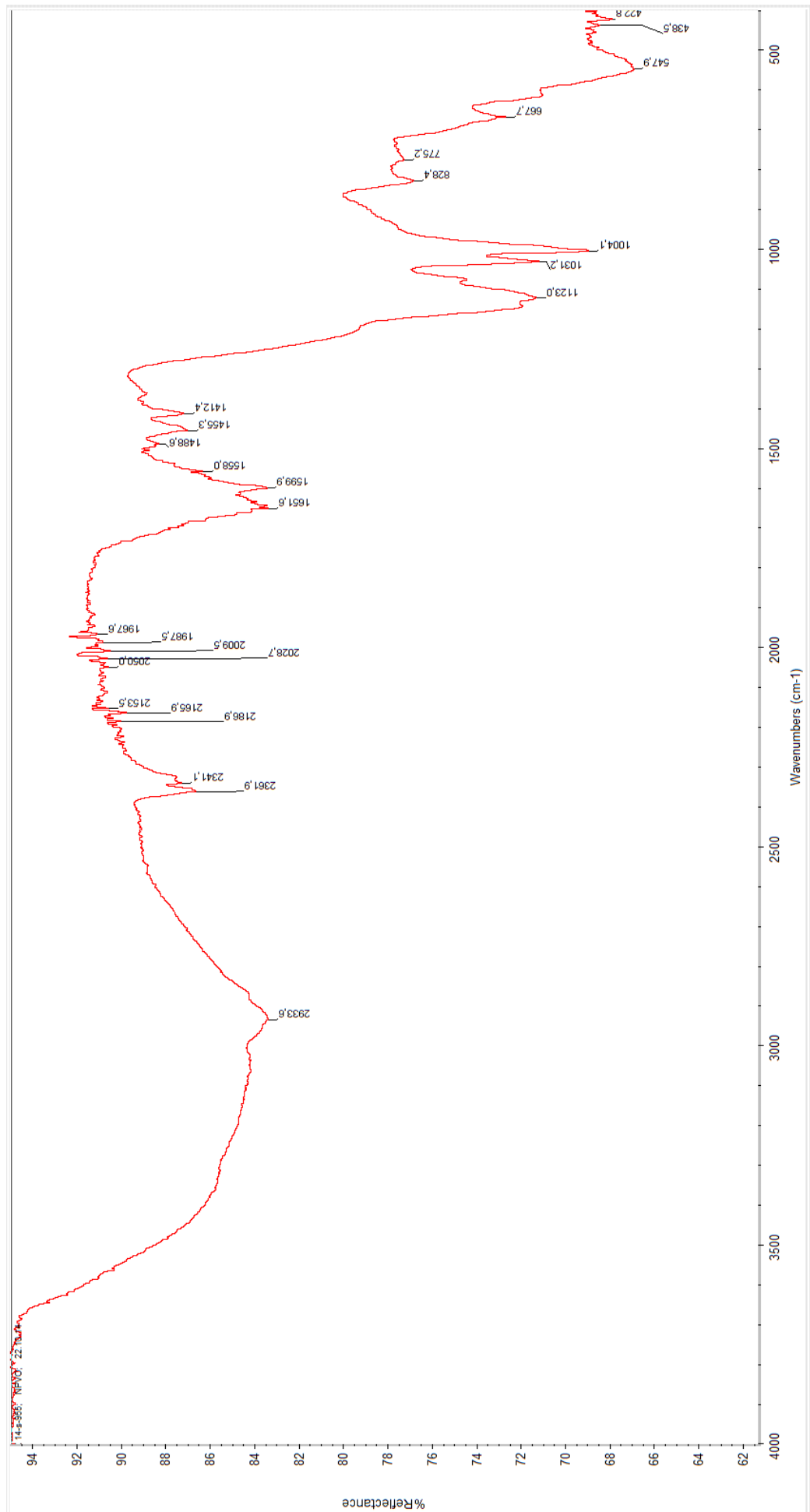


Рисунок 5 — ИК-спектр S955+In

**Приложение 2. Химический состав и карты распределения элементов в
синтетическом сорбенте Purolite S-955 насыщенном индием, цинком,
железом**

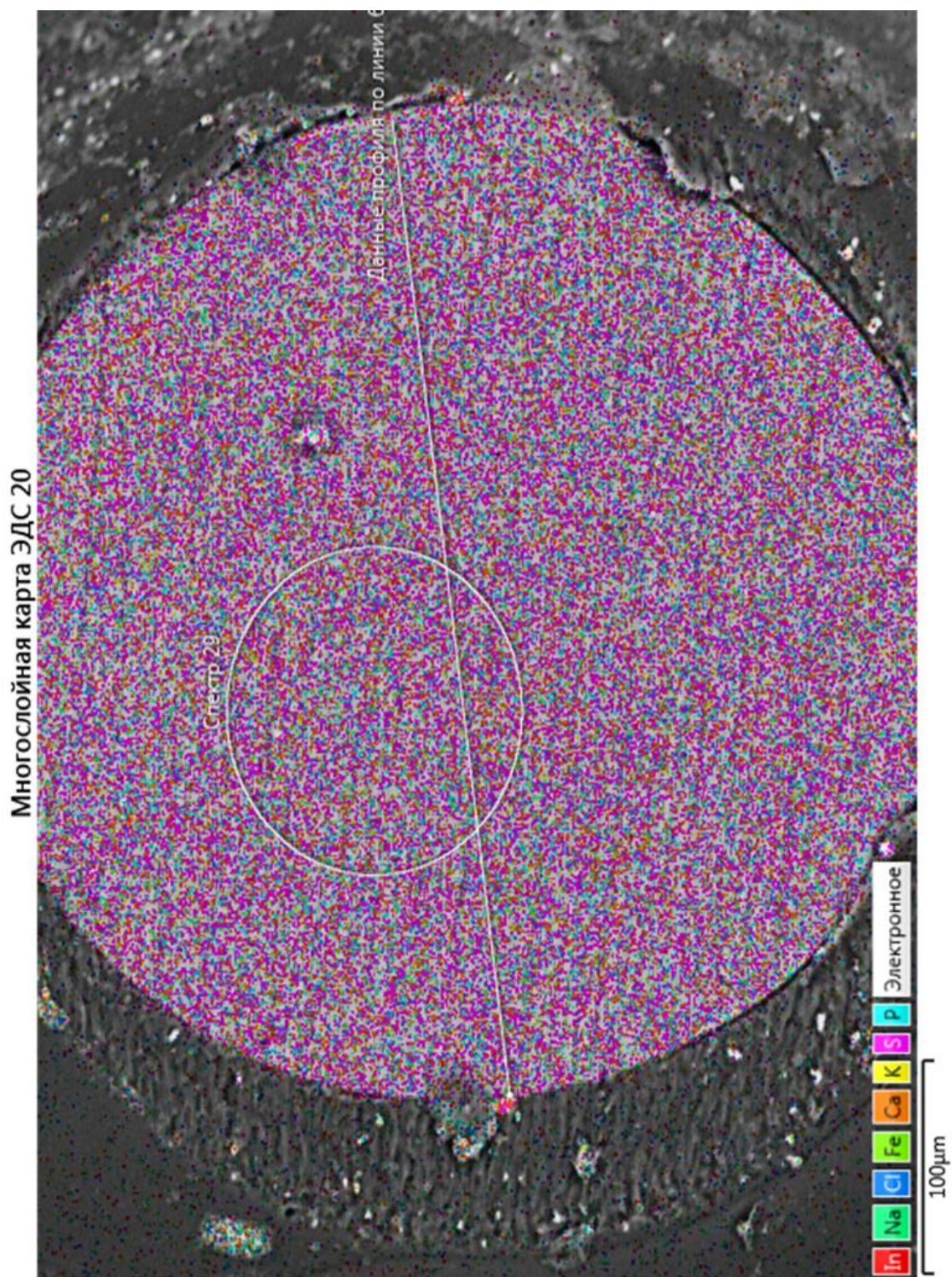


Рисунок 1а – Электронная микроскопия S955+In

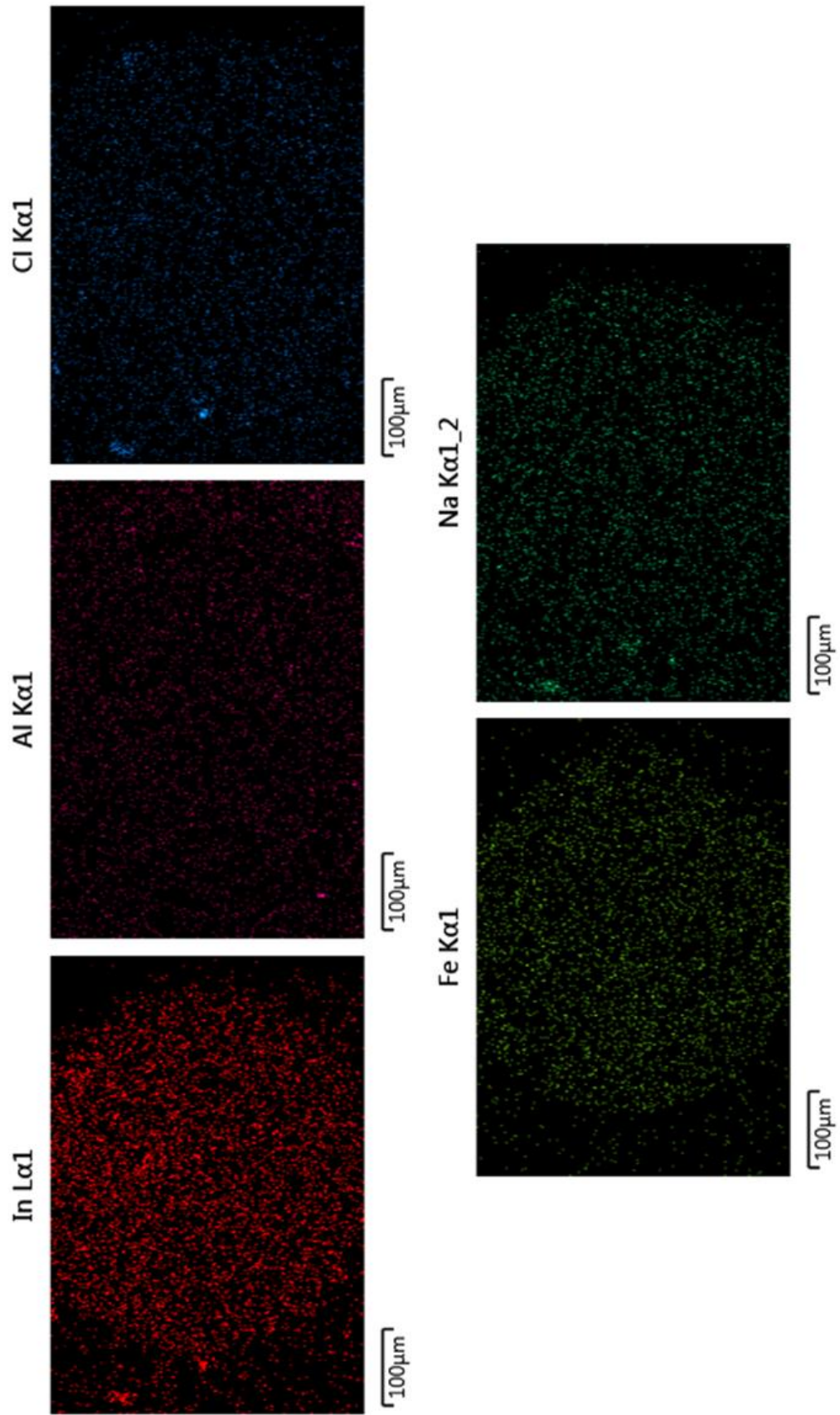


Рисунок 16 – Электронная микроскопия S955+In

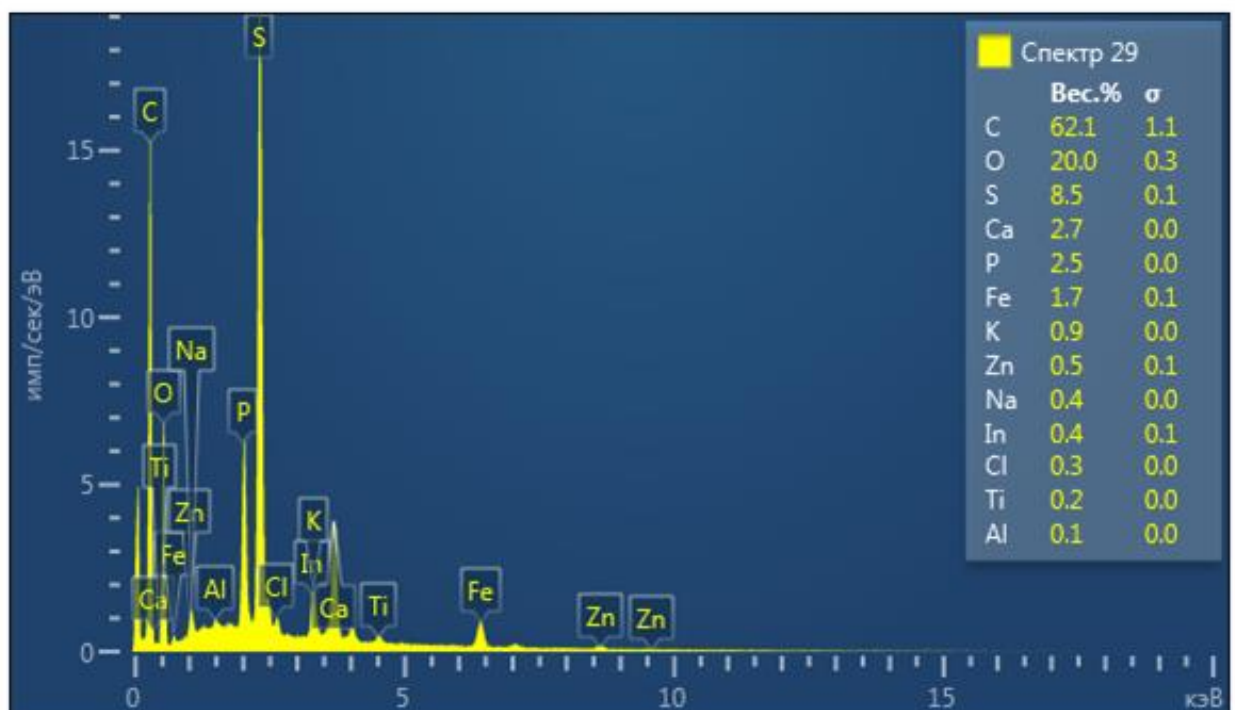
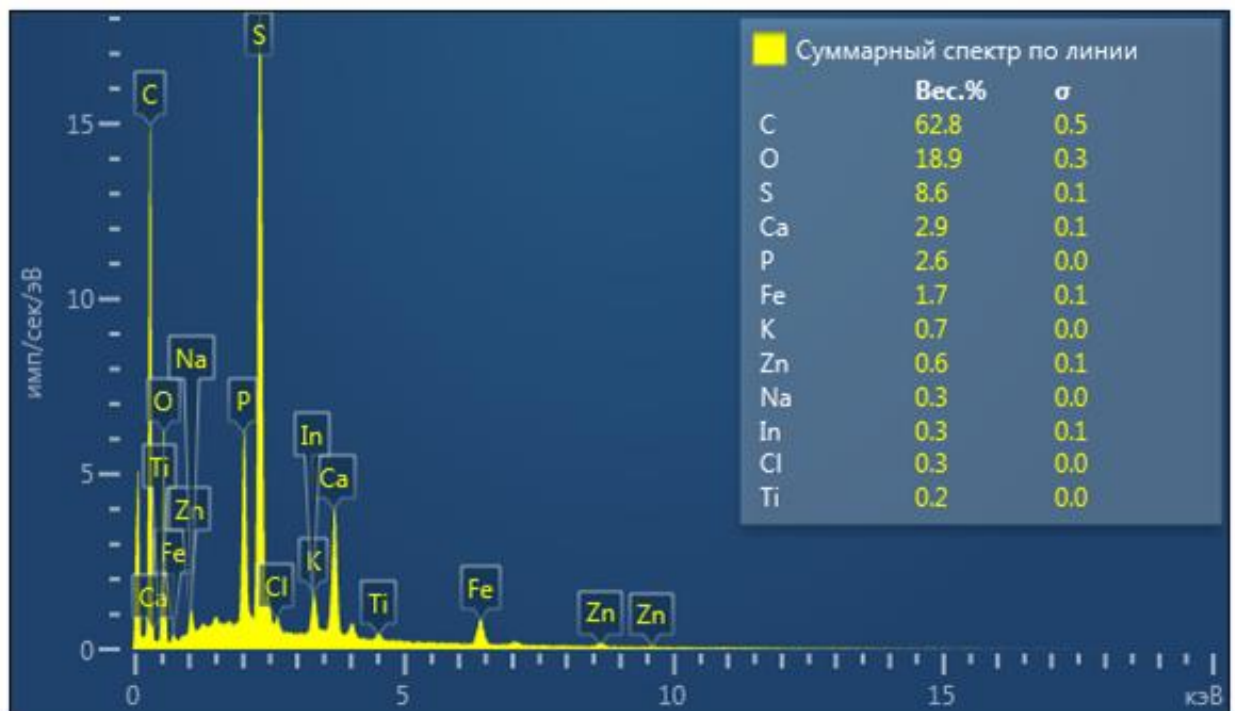


Рисунок 1в – Электронная микроскопия S955 + In

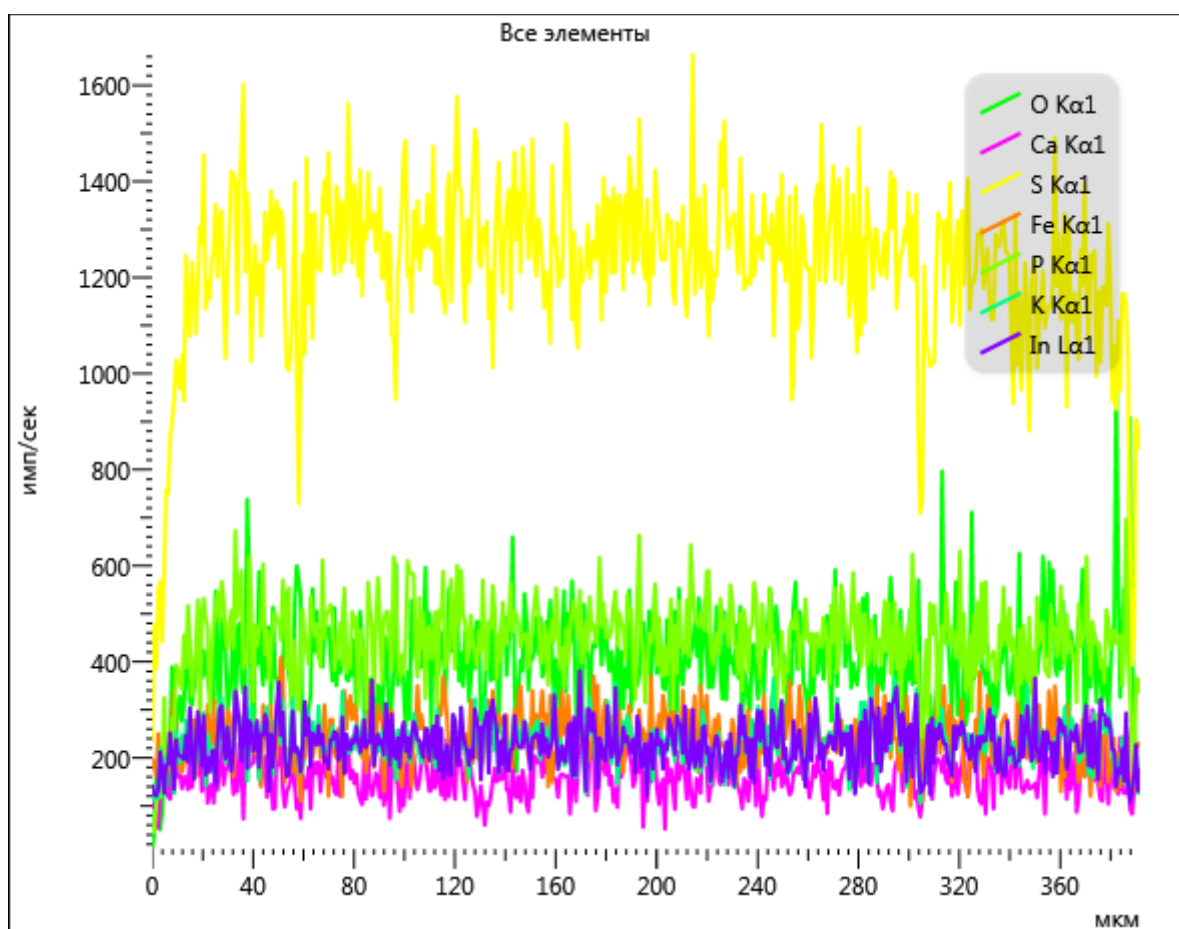
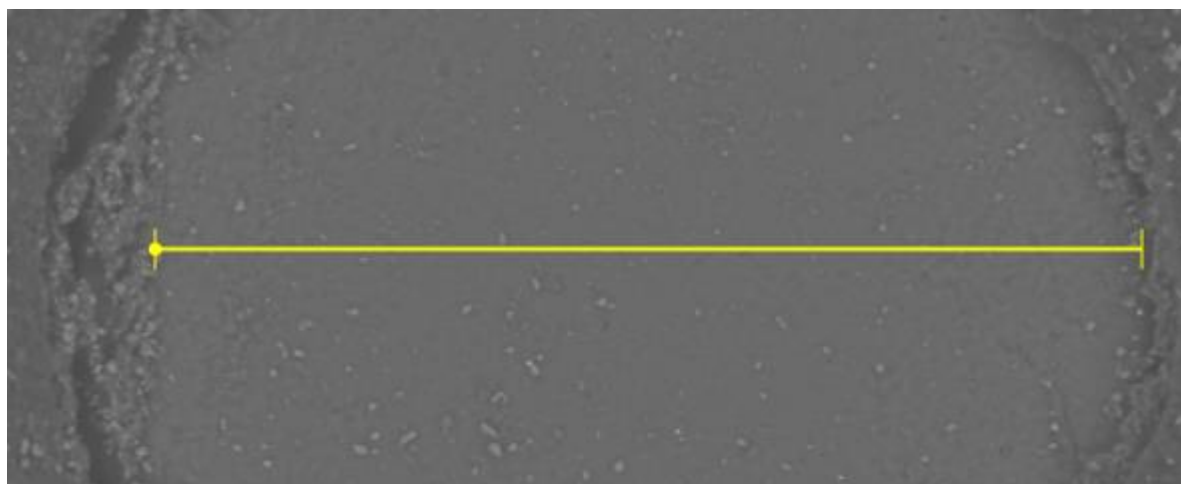


Рисунок 12 – Электронная микроскопия S955 + In

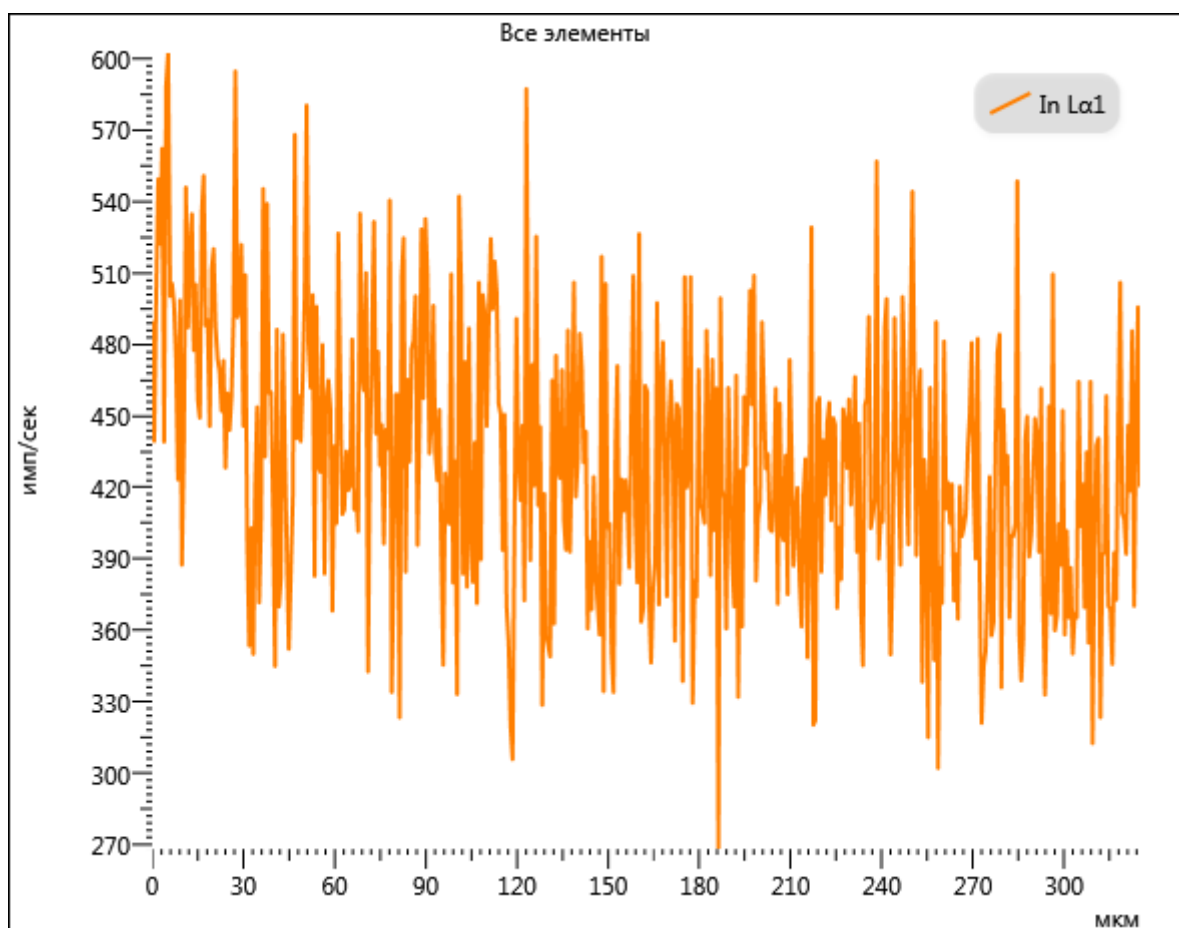
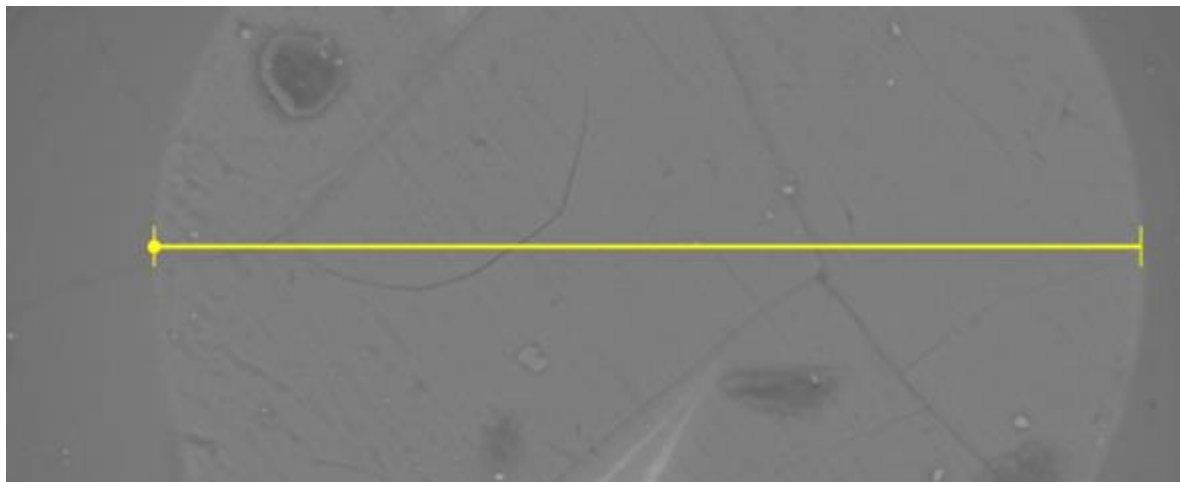


Рисунок 1d – Электронная микроскопия S955 + In

Многослойная карта ЭДС 21

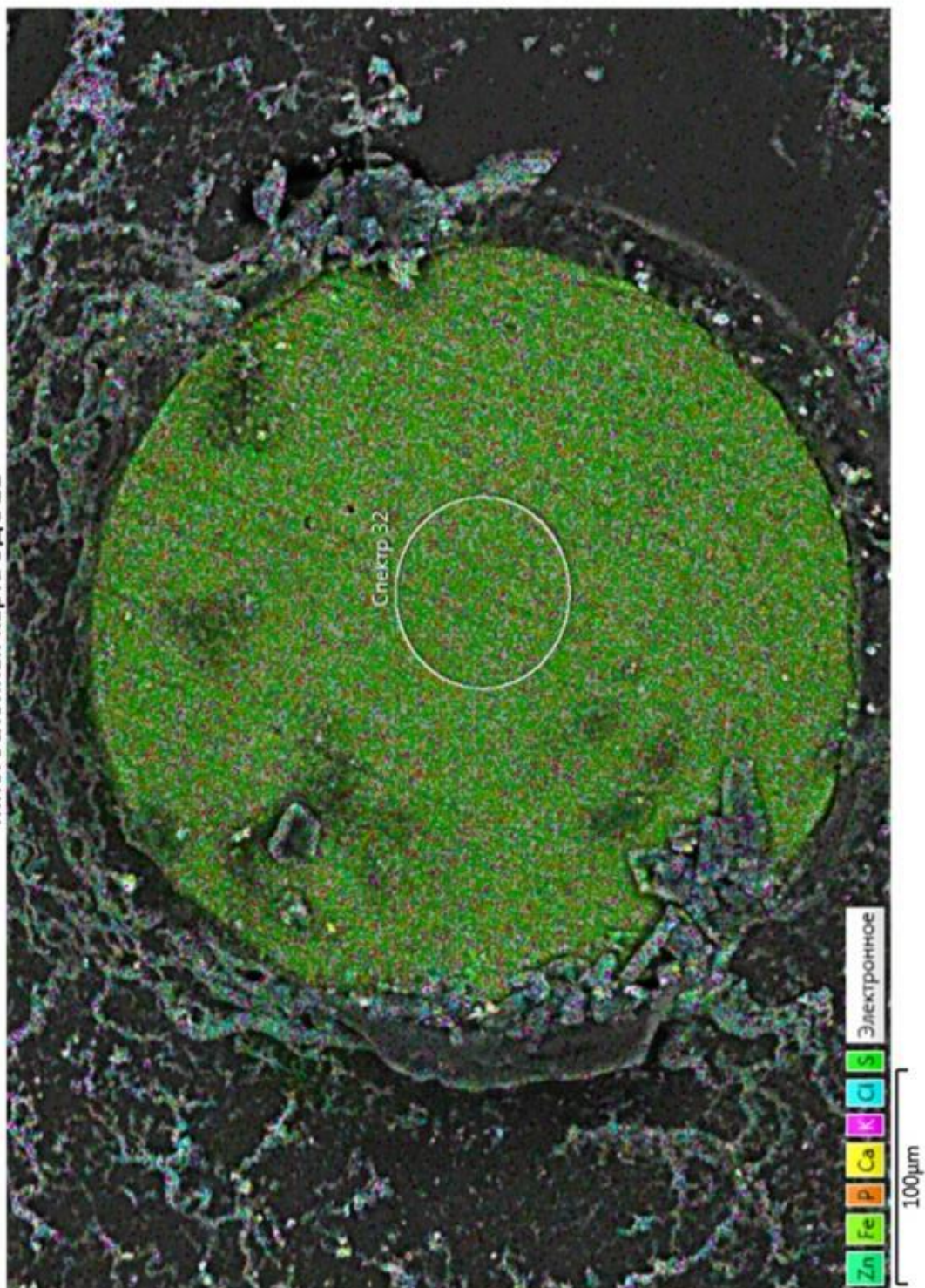


Рисунок 2а – Электронная микроскопия S955+Zn

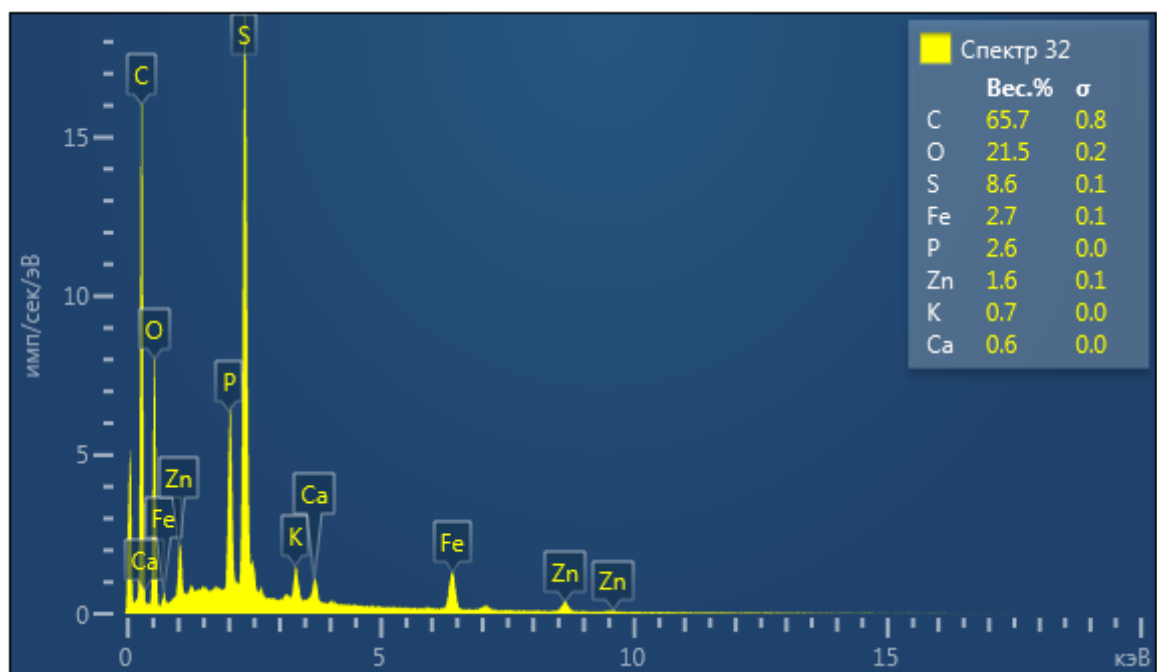
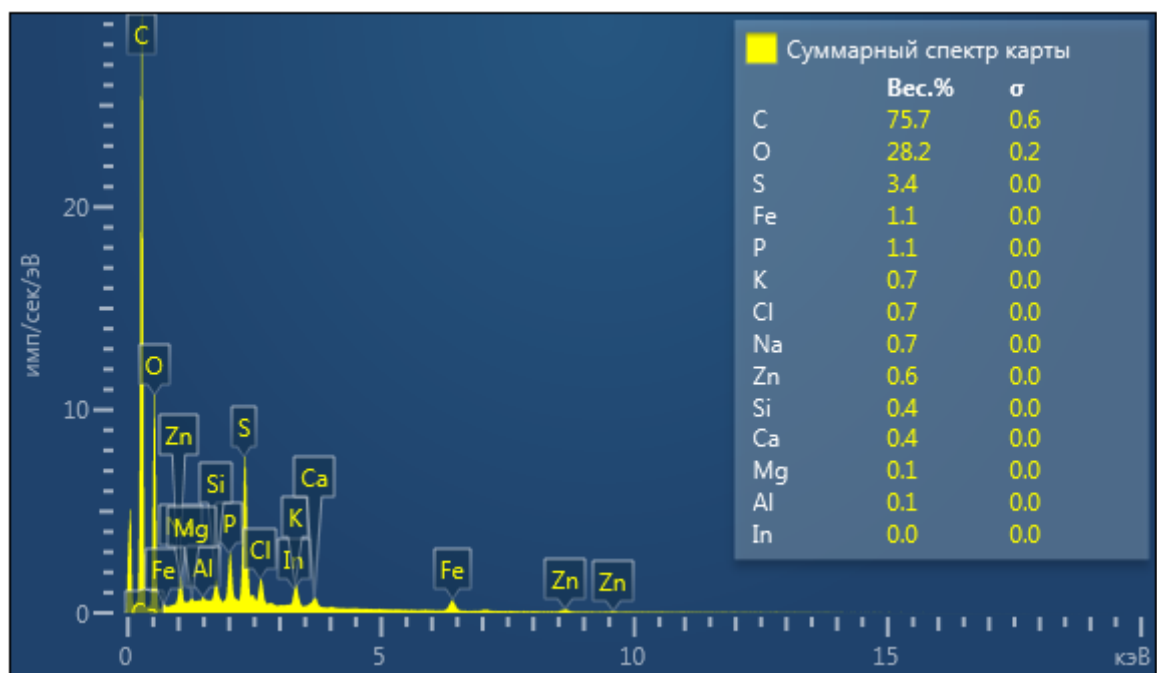


Рисунок 26 – Электронная микроскопия S955 + Zn

Многослойная карта ЭДС 24

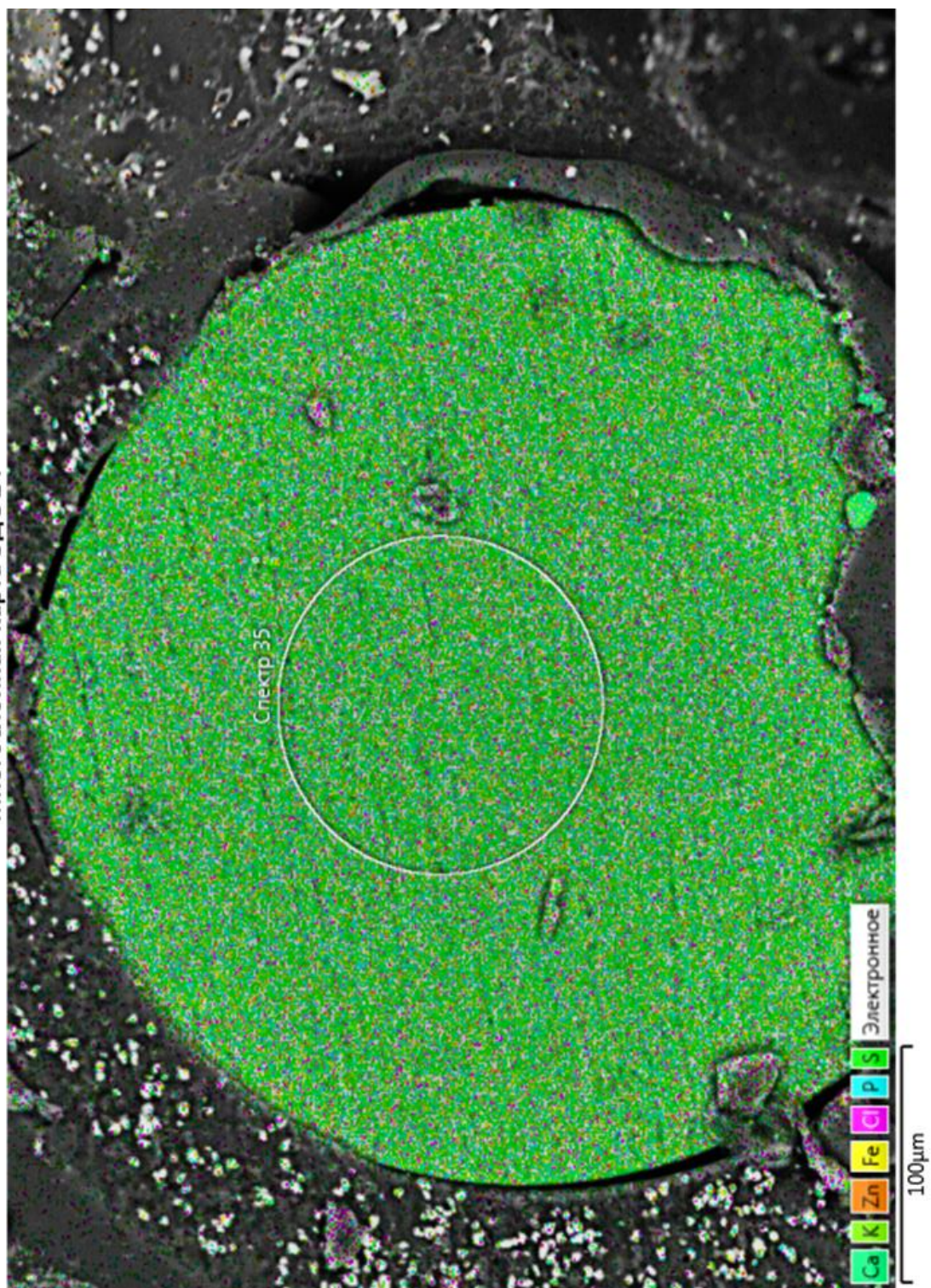


Рисунок 3а – Электронная микроскопия S955 + Fe

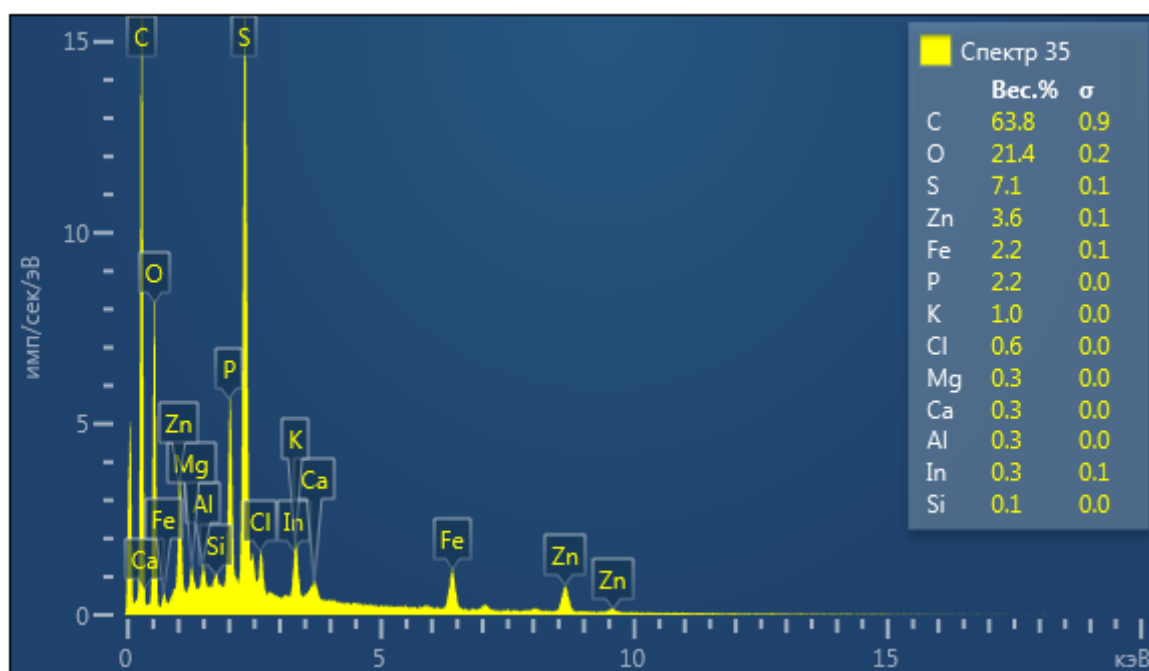


Рисунок 3б – Электронная микроскопия S955 + Fe³⁺

Многослойная карта ЭДС 15

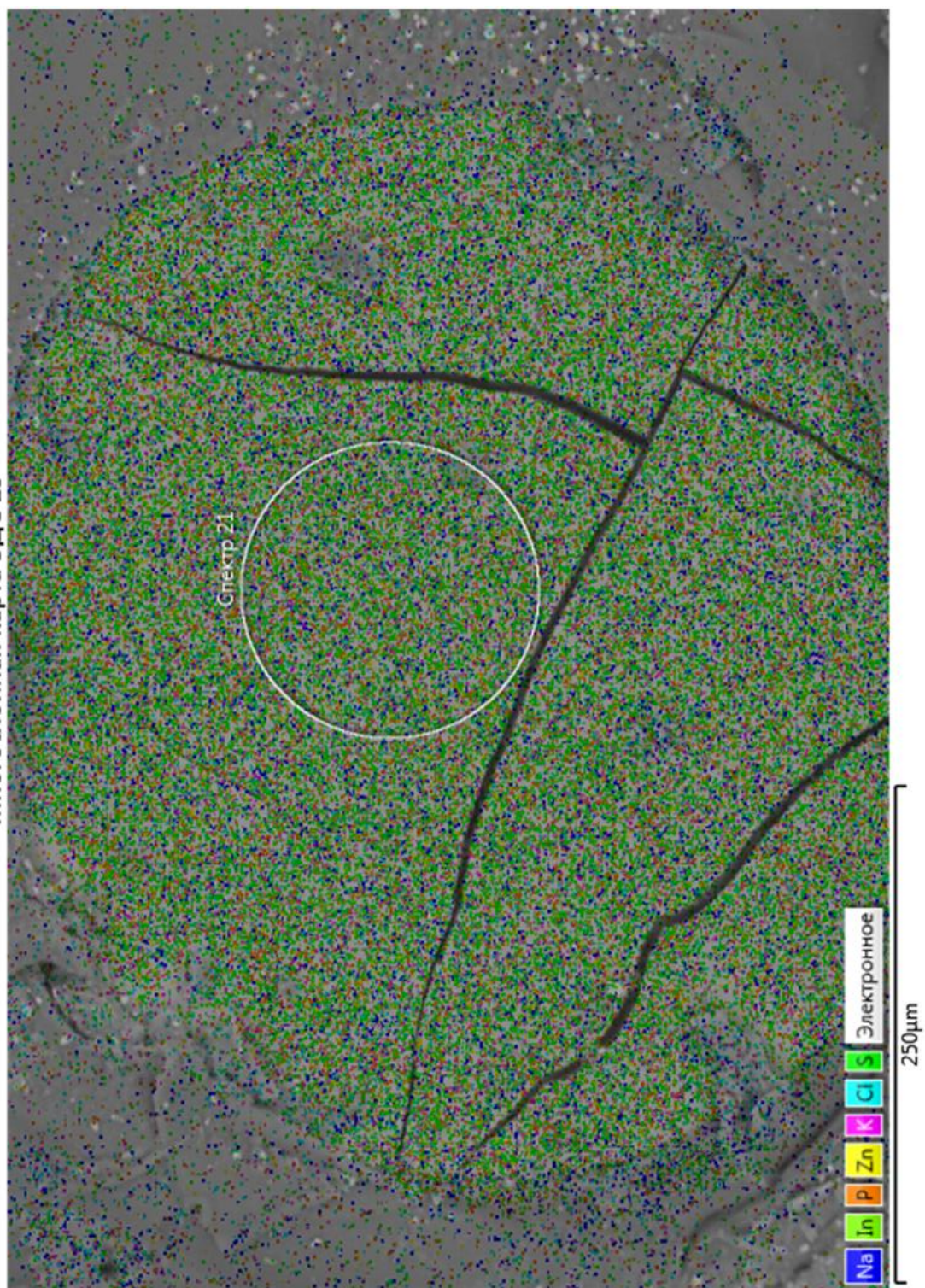


Рисунок 4а – Электронная микроскопия S955 + (In-Zn)

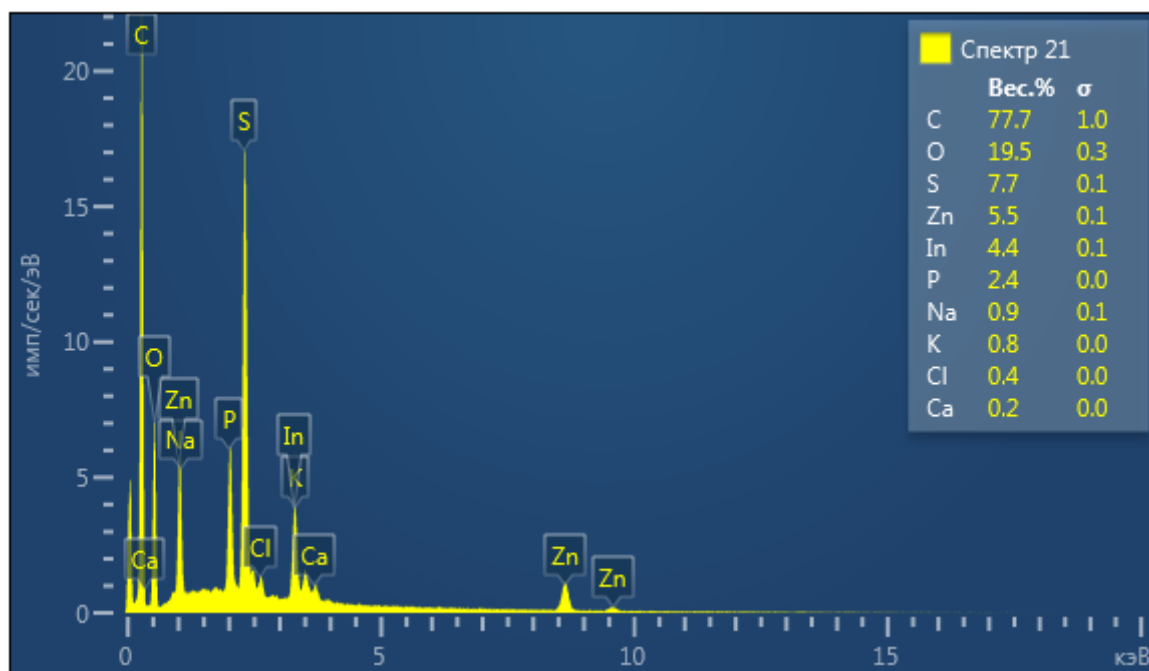
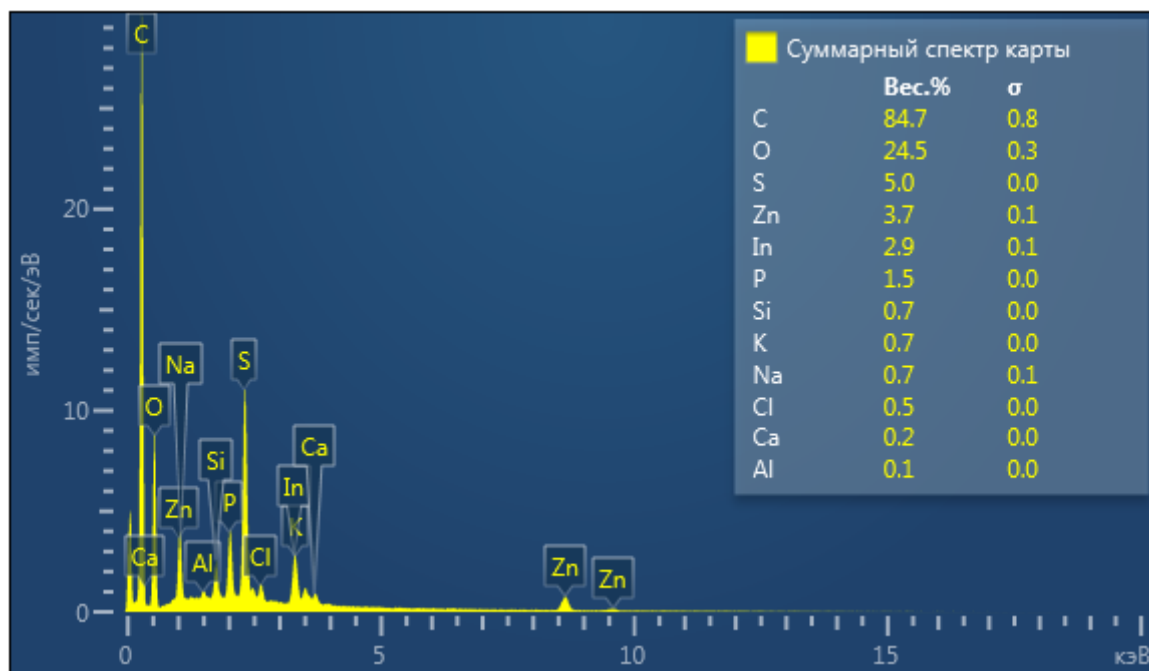


Рисунок 4б – Электронная микроскопия S955 + (In–Zn)

Многослойная карта ЭДС 10

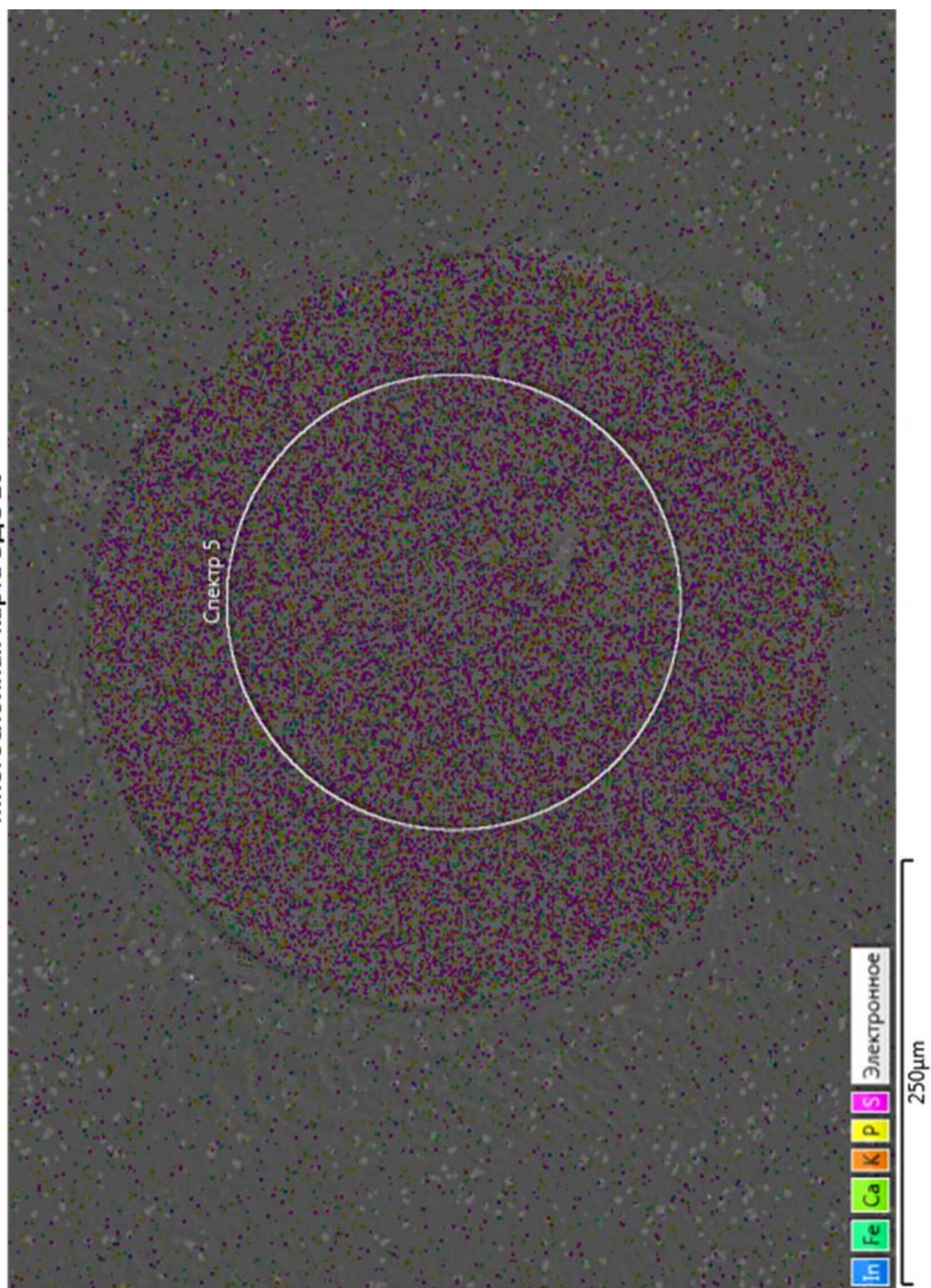


Рисунок 5а – Электронная микроскопия S955 + (In-Fe³⁺)

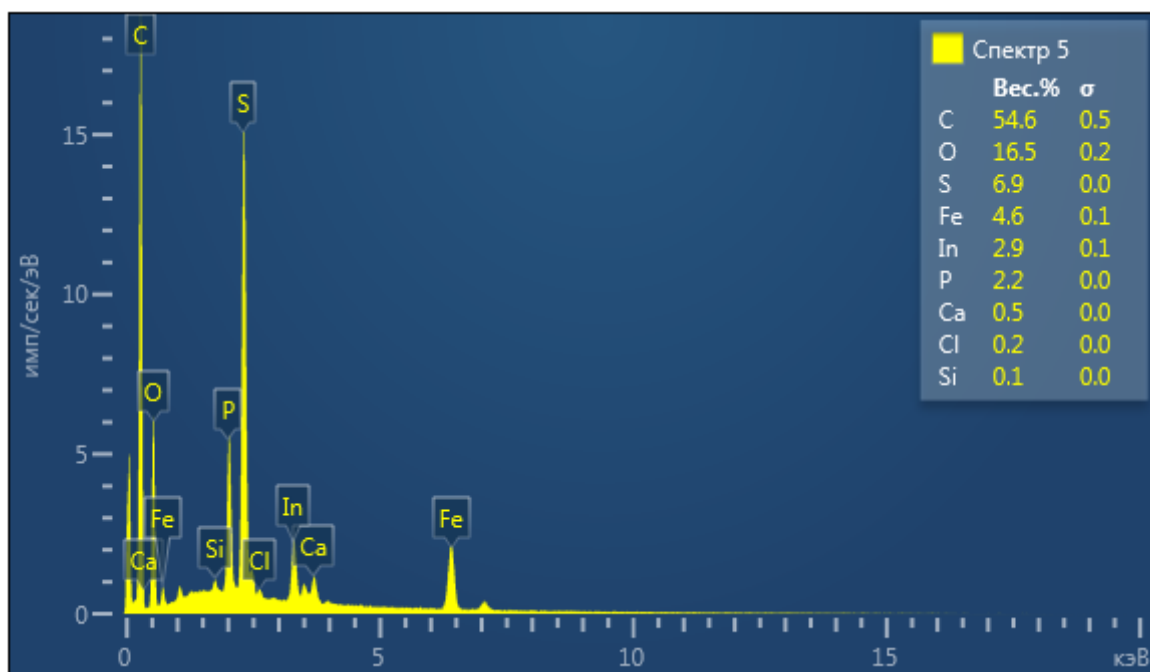
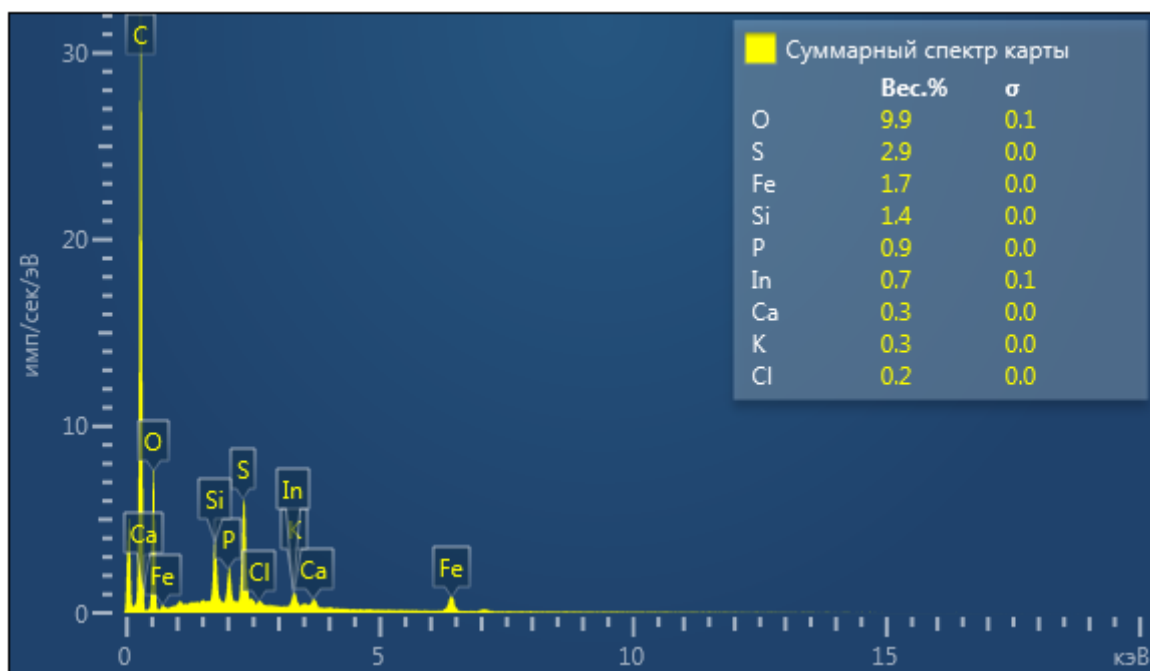


Рисунок 5б – Электронная микроскопия S955 + (In-Fe³⁺)

Приложение 3. ИК-спектры исходного и модифицированного природного сорбента «Метозоль» насыщенным индием, цинком, железом

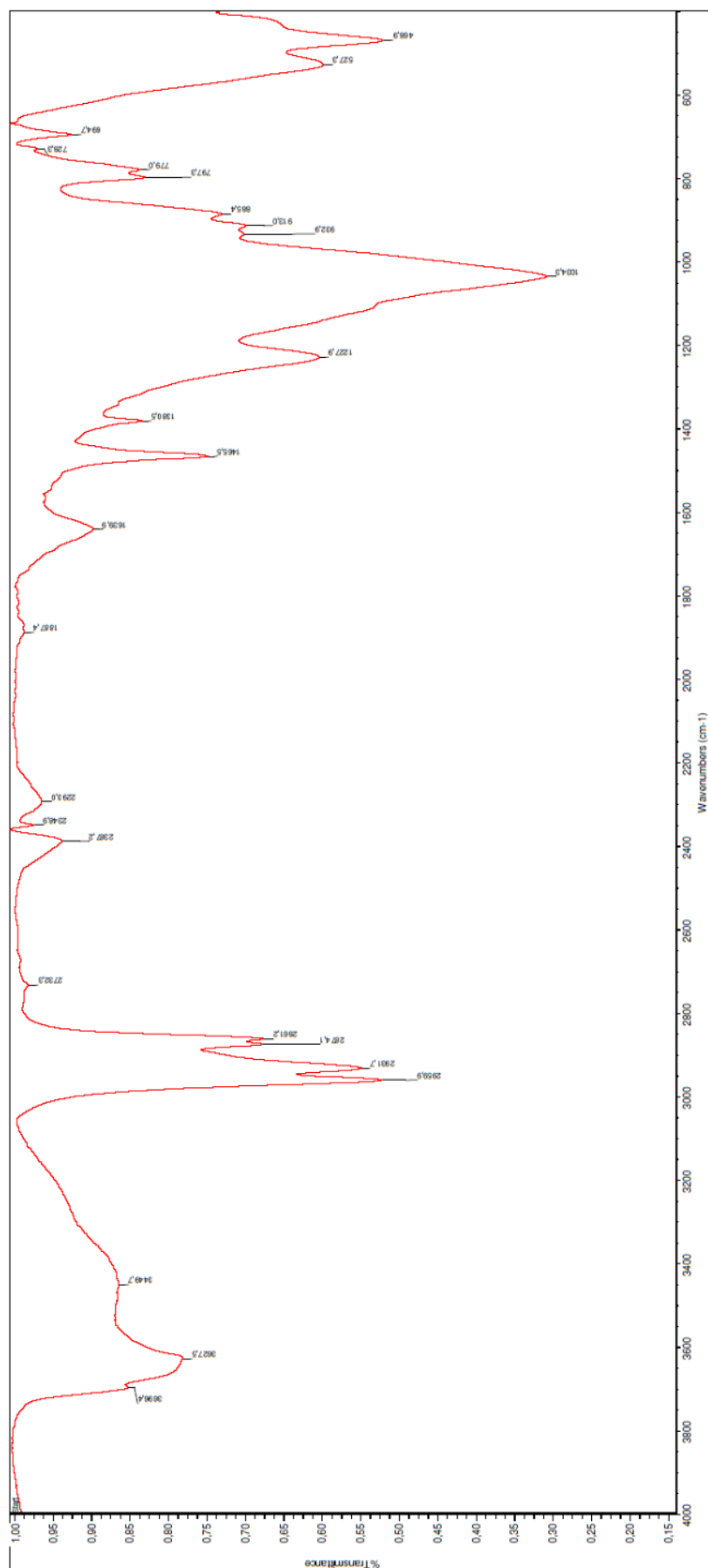


Рисунок 1 – ИК-спектр реагента «Метозоль» (исходный)

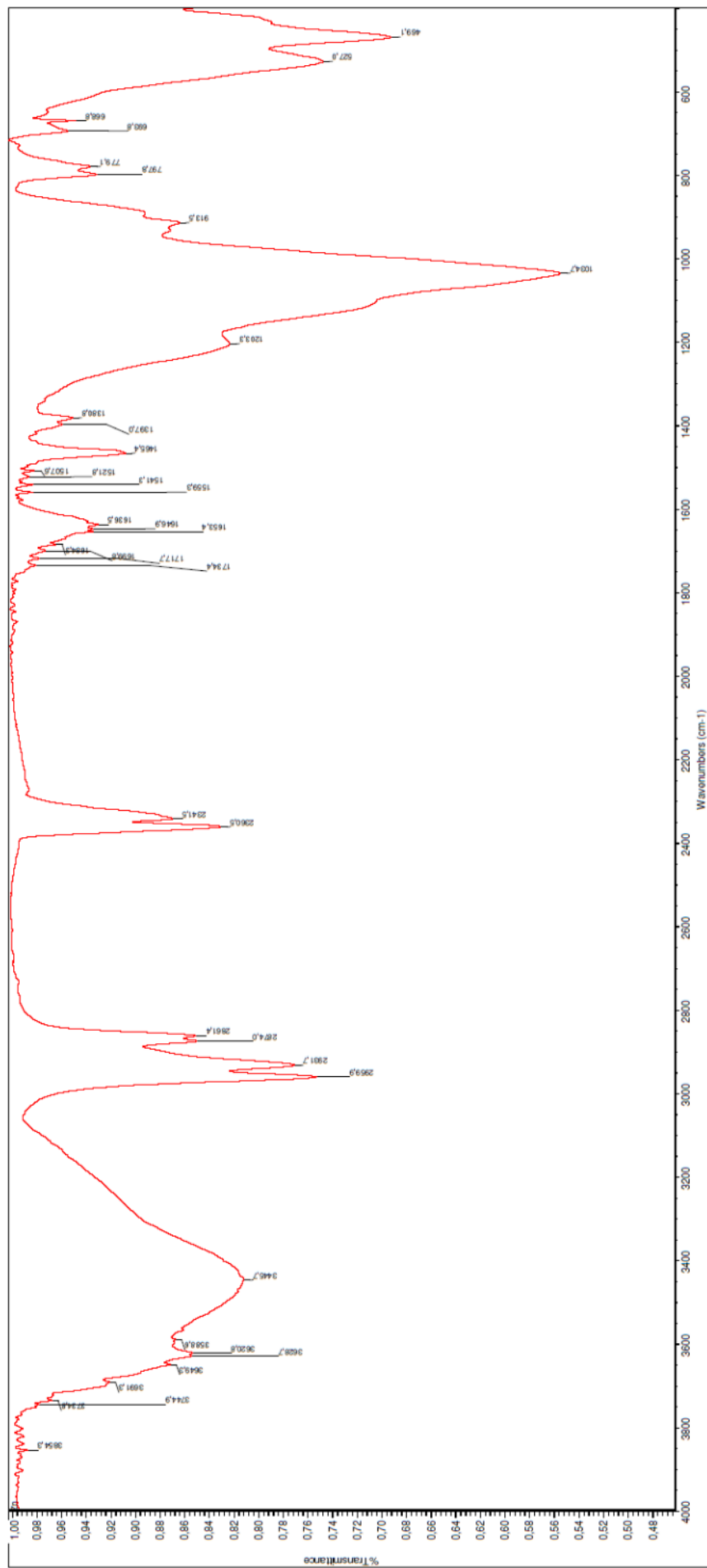


Рисунок 2 – ИК-спектр реагента «Метозоль» + Zn

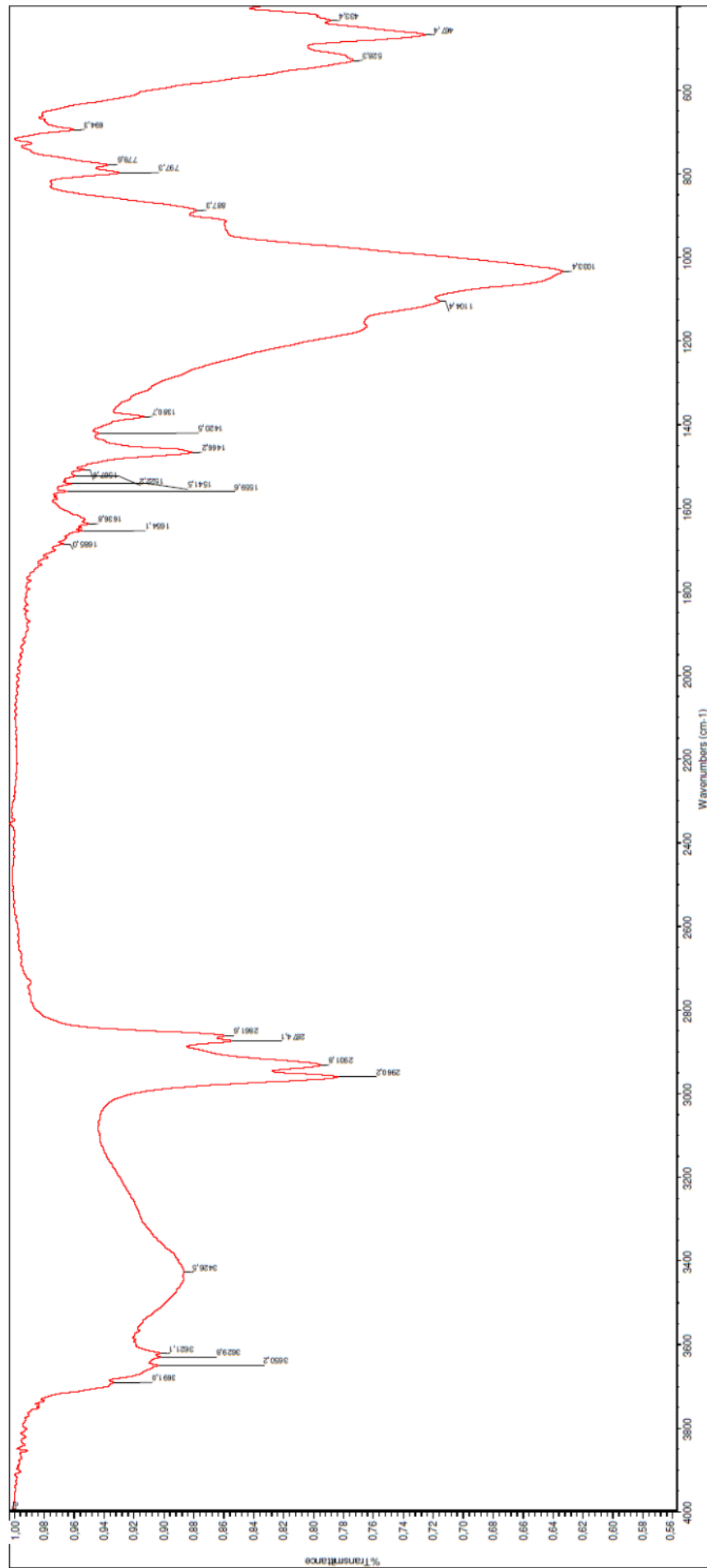


Рисунок 3 – ИК-спектр реагента «Метозоль» + Fe(III)

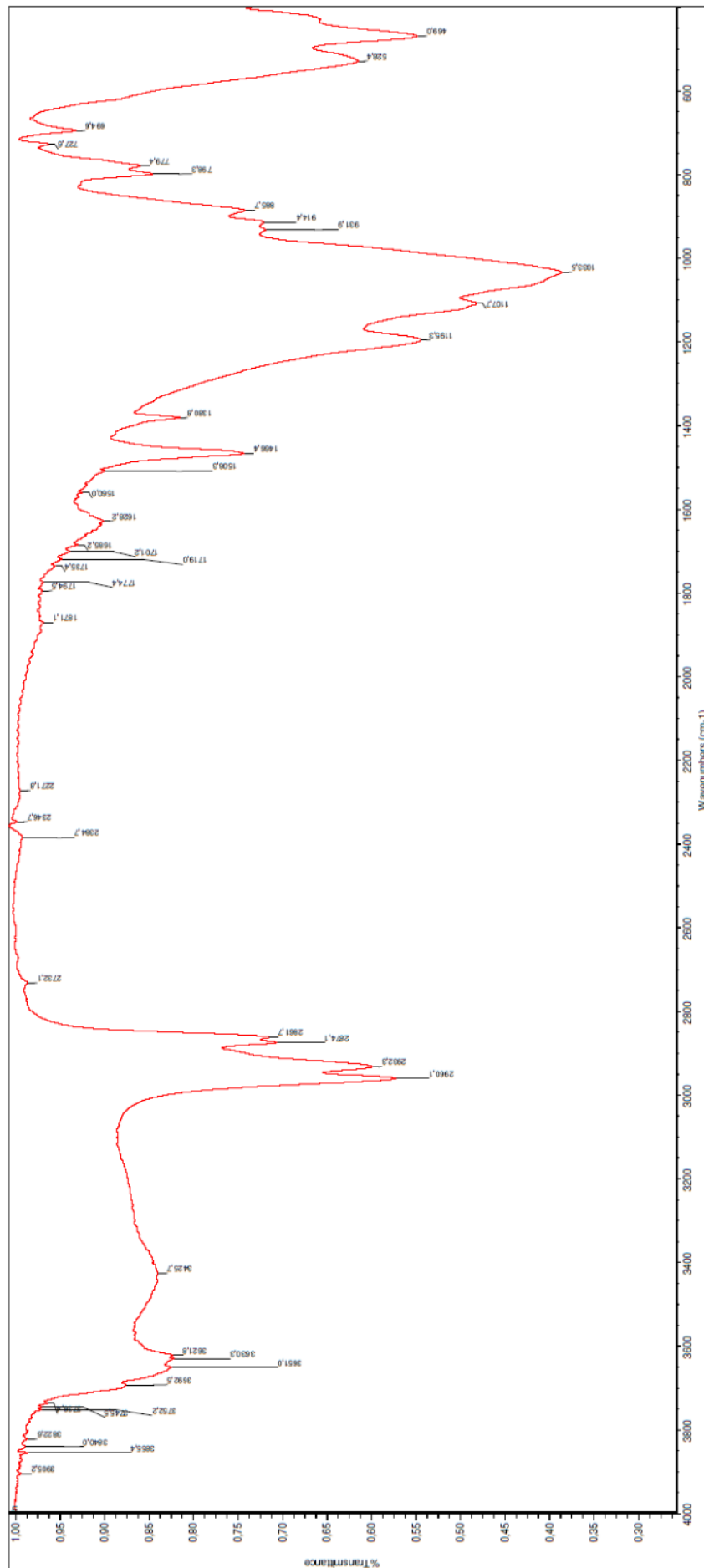


Рисунок 4 – ИК-спектр реагента «Метозоль» + In

Приложение 4. Акт укрупненно-лабораторных испытаний

УТВЕРЖДАЮ:

Директор
«Технический университет
УГМУ», к.с.н.
Караман Е.В.

Караман Е.В.

«Технический университет УГМК»

AKT

укрупненно-лабораторных испытаний по выделению индия из растворов
цинкового производства

Настоящий акт составлен о том, что в период с июля по сентябрь 2015 года в Научно исследовательском центре (НИЦ) «Технический Университет УГМК» проведены укрупненные лабораторные испытания по выделению индия из растворов цинкового производства.

В испытаниях использовано следующее оборудование: сорбционная колонна, перистальтический насос, термостатирующее устройство.

Анализы растворов выполнены в контрольно-аналитическом центре «Аналитика и неразрушающий контроль-сервис», г. Новоуральск (Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.21ЧЦ36 ОТ 27.11.2013).

Испытания включали следующие операции:

- восстановление железа в растворе до двухвалентного состояния;
- сорбционное извлечение индия;
- десорбция индия из алюмосиликата растворами соляной кислоты.

Использован промышленный раствор кислого выщелачивания вельцо-кислоты ОАО «Челябинский цинковый завод» следующего состава, г/дм³: цинк – 71,71; медь – 5,26; железо – 6,23; индий – 0,084, H₂SO₄ – 17.

Для восстановления железа в растворе до двухвалентного состояния использован железный порошок марки Ч, для сорбции использован модифицированный алюмосиликат «Метозол», нанесенный на песчаную засыпку (кварцевый песок фракции 1-2 мм) в сорбционной колонне объемом 5000 см³.

Технологические параметры сорбционного выделения индия:

- 1 объем песчаной засыпки в сорбционной колонне – 5000 см³;
- 2 объем флокулянта «Praestol-2500» 1% для закрепления модифицированного алюмосиликата на песчаной засыпке – 130 см³;
- 3 объем модифицированного алюмосиликата, загруженного на песчаную засыпку – 2000 см³;
- 4 концентрация модифицированного алюмосиликата – 5%;
- 5 объем исходного раствора – 50 дм³;
- 6 температура: 323-328 К;
- 7 скорость пропускания раствора – 1 удельный объем/ч;

Технологические параметры десорбционного выделения индия:

- 1 элюент - раствор соляной кислоты с концентрацией 100 г/дм³;
- 2 температура: 298-300 К;
- 3 скорость пропускания элюента – 5 удельных объемов/ч;
- 4 режим десорбции – периодический;
- 5 количество циклов – 2;
- 6 объем элюата – 2000 см³.

Результаты испытаний:

- 1 извлечение индия из раствора (до «проскока» ионов индия на выходе сорбционной колонны) составило 95%;
- 2 извлечение индия из алюмосиликата составило 99%;
- 3 концентрация индия после сорбции составила 0,004 г/дм³;
- 4 ДОЕ составило 12 мг_{индия}/г_{алюмосиликата};
- 5 ПДОЕ составило 50 мг_{индия}/г_{алюмосиликата};
- 6 концентрации металлов в элюате, полученного после десорбции

(таблица 1):

Таблица 1 – Концентрации металлов в элюате

№ Цикла	Концентрация, г/дм ³		
	Индий	Цинк	Железо
Раствор 1 цикла	1,01	0,6	0,1
Раствор 2 цикла	0,4	0,3	0,1

Выводы:

1 Индий эффективно извлекается модифицированным алюмосиликатом из раствора кислого выщелачивания вельц-окиси при указанных технологических параметрах;

2 Индий из модифицированного алюмосиликата десорбируется раствором соляной кислоты (100 г/дм³) на 99%. Для повышения концентрации индия в богатой фракции элюатов необходима отработка режимов многократной десорбции модифицированного алюмосиликата одним объемом в замкнутом режиме.

3 Относительно низкая концентрация индия в растворе после сорбции позволяет продолжить работу для доизвлечения индия из бедных растворов, в том числе после его экстракции из растворов выщелачивания вельц-окиси.

Полученные результаты принять в качестве исходных данных для предварительного экономического расчета.

От ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»:

Аспирант кафедры МТЦМ

Усольцев А.В.

От «Технический Университет УГМК»:

Начальник НИЧ

Миронов А.В.

Зам. начальника НИЧ, д.т.н.

Лебедь А.Б.

Начальник НИЦ, к.т.н.

Краюхин С.А.

Приложение 5. Акт укрупненно-промышленных испытаний



УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор
ОАО «Электроцинк»

Gung Ходыко И.И.
« 21 » 06 . 2016 г.

АКТ

проведения укрупненных испытаний технологии извлечения индия из растворов ОАО «Электроцинк»

Настоящий акт составлен о том, что в период сентябрь-октябрь 2015 года в гидрометаллургическом цехе ОАО «Электроцинк» проведены укрупненные испытания по извлечению индия из растворов цинкового производства.

Извлечение индия проводили в динамических условиях из предварительно восстановленного ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) технологического раствора состава, г/дм³: 0,09 In^{3+} ; 5,9 Fe^{2+} ; 74,2 Zn^{2+} ; 21,2 H_2SO_4 . Объемная скорость пропускания $V_{\text{ж}}$ составила 25 дм³/час при температуре 328 К в трех (№№ 1–3) последовательно соединенных ионообменных колонках ($d_{\text{кол}} = 2,0$ дм, $h_{\text{кол}} = 8$ дм; $V_{\text{кол}} = 25$ дм³), заполненных реагентом «Метозоль», суммарным объемом 30 дм³ ($m = 1,5$ кг; $\rho = 1,8$ г/см³; $r_0 = 25 \cdot 10^{-7}$ см; $S = 1 \cdot 10^5$ м²), модифицированным Д2ЭГФК и иммобилизованным на кварцевом песке (крупность 1,5–2 мм; высота слоя 24 дм; объем 75 дм³; порозность слоя $\varepsilon = (V - V_s)/V = (25 - 15)/25 \approx 0,4$) с помощью неионогенного флокулянта – 1 % «Праестол-2500» ($\Sigma V = 0,5 - 0,6$ дм³). Постоянную скорость подачи раствора обеспечивали с помощью перистальтического насоса «ВНЗ-V PER».

Порции раствора после сорбции на выходе из последней (третьей) колонки объемом 20, 50 и 100 дм³ анализировали на остаточную концентрацию ионов In^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} атомно-адсорбционным методом на приборе «АА-7000» (Shimadzu); концентрацию кислоты определяли титрованием. Процесс сорбции индия вели до момента появления в фильтрате индия (до «проскока»), после чего первую ступень (колонку) выводили на регенерацию. После регенерации первую колонку подключали в качестве третьей ступени сорбции и возобновляли процесс извлечения индия из раствора вплоть до наступления следующего «проскока» металла. По объему растворов до «проскока» и объему насыщения рассчитали рабочую (ДОО) и полную (ПДОО) динамическую обменную емкость:

$$\begin{aligned} \text{ДОО} &= C_0 \cdot V_{\text{ж(лпр)}}/m \\ \text{ПДОО} &= (V_{\text{ж(ур)}} \cdot C_0 - \Sigma V_{\text{ж(ппр)}} \cdot C)/m, \end{aligned}$$

где $V_{\text{ж(лпр)}}$ – объем раствора, пропущенный через ионит до «проскока» ионов индия, см³; m – масса воздушно-сухого сорбента, г; $V_{\text{ж(ур)}}$ – объем раствора, пропущенный через ионит до уравнивания концентраций ионов индия в

фильтрате и исходном растворе, см^3 ; $\Sigma V_{\text{ж(ппр)}}$ – суммарный объем порций фильтрата после появления ионов индия (после «проскока»), см^3 .

Десорбцию индия из реагента «Метозоль» ($V_p = 25 \text{ дм}^3$) осуществляли 25 дм^3 раствора HCl (1:1) с объемной скоростью пропускания $V_{\text{ж}} = 12,5 \text{ дм}^3/\text{час}$ при температуре 298 К. Всего было проведено три цикла «сорбция–регенерация» на колонках №№ 1–3. Полученные результаты даны в табл. 1.

Таблица 1 – Параметры процессов сорбции и десорбции индия на реагенте «Метозоль»

Сорбция				Десорбция			
№ цикла	V _{ж(дпр)/V_p}	ДОЕ	ПДОЕ	V _ж /V _p	In, г/дм³	HCl, г/дм³	
		мг/г				Исход.	Остаточ.
1	187	11,2	49,5	1	1,12	180	178
2	62	11,1	48,9	1	2,01	178	175
3	61	11,0	48,3	1	3,34	175	172

В ходе укрупненных испытаний подтверждены результаты лабораторных испытаний в динамическом режиме:

1. Значения динамической и полной динамической объемных емкостей реагента «Метозоль» для индия составили $\sim 11,0$ и $\sim 49,0$ мг/г при удельной объемной скорости пропускания исходного раствора $V_{\text{ж}}/V_p = 1 \text{ час}^{-1}$;

2. При проведении трех циклов «сорбция–десорбция» абсолютные значения ДОЕ и ПДОЕ остались, практически неизменными, что свидетельствует о высоких технологических свойствах реагента «Метозоль»;

3. В процессе десорбции раствором соляной кислоты (1:1) индий полностью переходит в состав элюата, повторное использование которого на стадии регенерации свежих порций реагента «Метозоль» позволяет наращивать концентрацию индия в жидкой фазе.

Метод сорбционного извлечения индия может быть рекомендован к промышленному внедрению.

Гл. специалист УСП
ООО «УГМК-Холдинг»



Усольцев А.В.

Гл. гидрометаллург АО «Уралэлектромедь»



Тимофеев К.Л.

Согласовано

Главный Инженер ОАО «Электроцинк»



Д.С.Биндер

Главный металлург ОАО «Электроцинк»



В.С. Подунов

Приложение 6. Расчет экономической эффективности



УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор
ОАО «Электроцинк»

Ходыко И.И.
«21» 06. 2016 г.

Расчет экономической эффективности технологии извлечения индия из растворов выщелачивания вельц-оксида

1.1 Определение капитальных и эксплуатационных затрат

В результате проведения укрупнённых испытаний была разработана аппаратурно-технологическая схема по извлечению индия в гидromеталлургическом цехе (Приложение 1), определен перечень основного и вспомогательного технологического оборудования, определены удельные расходы технологических материалов.

Расчет капитальных и эксплуатационных затрат представлен в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Капитальные затраты на организацию технологии извлечения индия

№ пп	Наименование	Количество единиц, шт.	Цена ед., тыс. руб.	Сумма, тыс. руб.
Оборудование				
1	Сорбционный фильтр ФИПа I-2,0-0,6	6	470	2820,0
2	Центробежный насос ХЦМ 20/25М	3	84	252,0
3	Емкость для деионизированной воды 4м ³	2	20	40,0
4	Емкость для исходного раствора 4м ³	2	20	40,0
5	Емкость для соляной кислоты 3м ³	1	18	18,0
6	Реактор для приготовления раствора элюента 5м ³	1	350	350,0
7	Кран-балка	1	750	750,0
Итого оборудование				4270,0
8	Материалы (кварцевый песок, метозоль, Д2ЭГФК)		-	446,4
8.1	кварцевый песок, т	57,6	5000	288,0
8.2	метозоль, т	1,2	80000	96,0
8.3	2ДЭГФК, т	0,24	260000	62,4
9	Вентиляция		-	1000,0
10	Приборы КИП		-	200,0
11	Трубопроводы и запорная арматура		-	200,0
12	Монтаж оборудования (5 % от основного оборудования)		-	213,5
Итого п. 1-12:				6329,9
13	ПИР и экспертиза (10 %)		-	633,0
14	Непредвиденные расходы (30 % от основного оборудования)		-	1281,0
ИТОГО:				8243,9

Таблица 2 – Эксплуатационные затраты на годовой объем раствора

№	Наименование	Ед. изм.	Количество	Цена, руб.	Сумма, тыс. руб.
1	Соляная кислота	т	600	7860	4716,00
2	Кварцевый песок	т	1,152	5000	5,76
3	Метозоль	т	0,12	80000	9,60
4	2ДЭГФК	т	0,024	260000	6,24
5	Вода техническая	м ³	4320	60,27	260,37
6	Электроэнергия	кВт*ч	3600	2,61	9,40
Итого п. 1-6:					5007,4
7	Зарплата+ЕСН (5 чел.)		5	568680,00	2843,40
8	Амортизация				779,75
Итого переменные затраты					8630,51

1.2 Расчет экономического эффекта

КАЛЬКУЛЯЦИЯ

На выработку:

раствора кислого выщелачивания вельц-окси

Калькуляционная единица:

1 м³

	Наименование	Ед. изм.	На единицу раствора выщелачивания			На объем	
			Кол-во	Цена, руб.	Сумма, руб.	Кол-во	Сумма, тыс. руб.
	Раствор кислого выщелачивания вельц-окси*	м ³				28 800	
1	Сырье и основные материалы	т					
	ЗАДАТЬ В ПРОИЗВОДСТВО	т					
	Раствор кислого выщелачивания*	м ³	1,000000			28 800,0	
	Получено	т		х			
	раствор (элюат) индия	м ³	0,050000	14 404	720	1 440,0	20741,40
	в т.ч. индия	кг				2 404,8	
	ГОТОВАЯ ПРОДУКЦИЯ	т		х			20741,40
	РАСХОДЫ ПЕРЕДЕЛА						
2	Амортизация	руб.			27		779,75
3	Вспомогательные материалы	руб.	х	х	165	х	4737,60
	Соляная кислота	м ³	0,020833	7 860	163,75	600,0	4716,00
	кварцевый песок	т	0,000040	5 000	0,20	1,2	5,76
	Метозоль	т	0,000004	80 000	0,33	0,1	9,60
	2ДЭГФК	т	0,000001	260 000	0,22	0,0	6,24
4	Энергетические затраты	руб.	х	х	9,37	х	269,76
	Электроэнергия	кВт*ч	0,125000	2,610	0,33	3 600	9,40
	Вода техническая	тыс.м ³	0,150000	60,27	9,04	4 320,0	260,37
5	ЗП основного производства (5 чел.)	руб.		х	99	х	2843,40

	Наименование	Ед. изм.	На единицу раствора выщелачивания			На объем	
			Кол-во	Цена, руб.	Сумма, руб.	Кол-во	Сумма, тыс. руб.
6	Отчисления на соцстрах	руб.	х	х	26	х	739
7	Общепроизводствен. расходы	руб.	х	х	149	х	4 295
	Всего расходов передела	руб.	х	х	465		13 395
	Цеховая себестоимость	руб.	х	х	465		13 395
8	Общезаводские расходы	руб.	х		30		859
9	Коммерческие расходы	руб.	х	х	36		1 037
	<i>Полная себестоимость</i>	<i>руб.</i>	х	х	531		15 291
	Прибыль от продаж	руб.					5450
	Налог на имущество	руб.					10
	Налог на прибыль	руб.					1 088
	<i>Чистая прибыль</i>	<i>руб.</i>					4352
	<i>Инвестиции</i>	<i>руб.</i>					8 244
	<i>Срок окупаемости</i>	<i>лет</i>					1,6

* Содержание индия в растворе кислого выщелачивания вельц-окси принято на уровне 0,085 г/дм³

Расчет дан для предъявления в Специализированный совет по защите диссертаций.

/Директор по экономике и планированию
ОАО «Электроцинк»



Порошин Е.А.

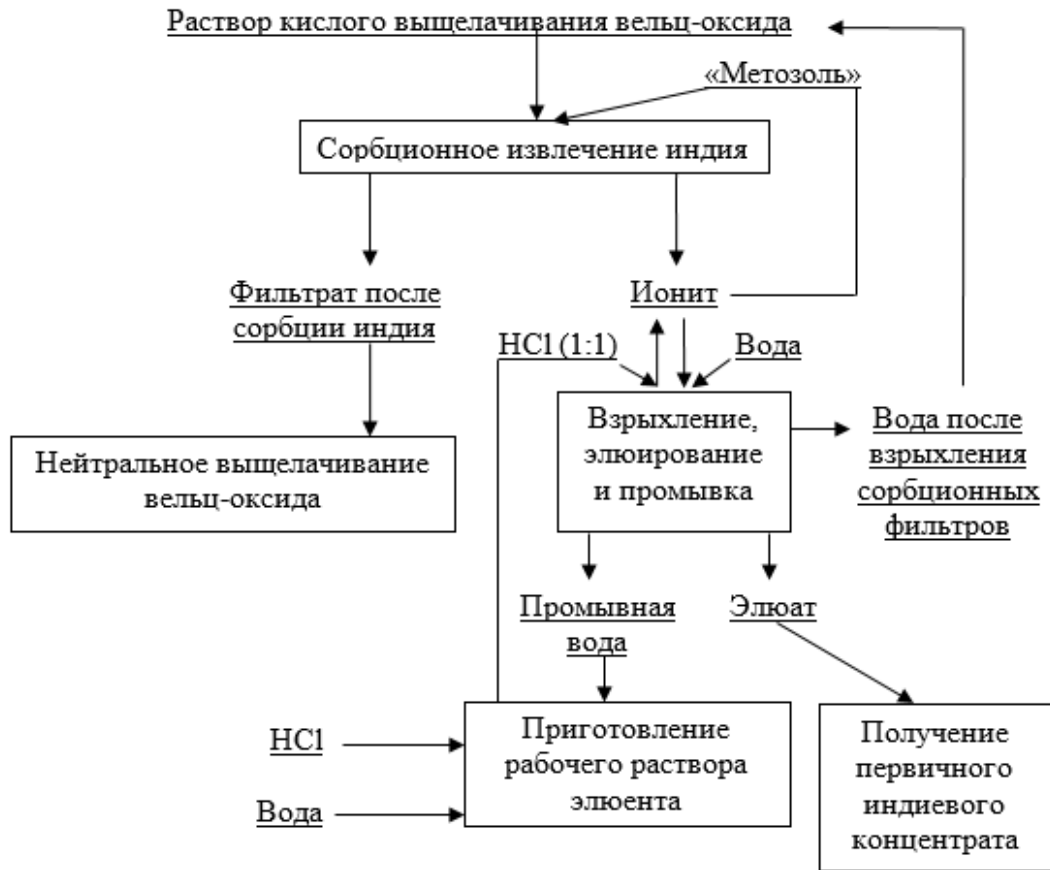


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема извлечения индия из растворов цинкового производства

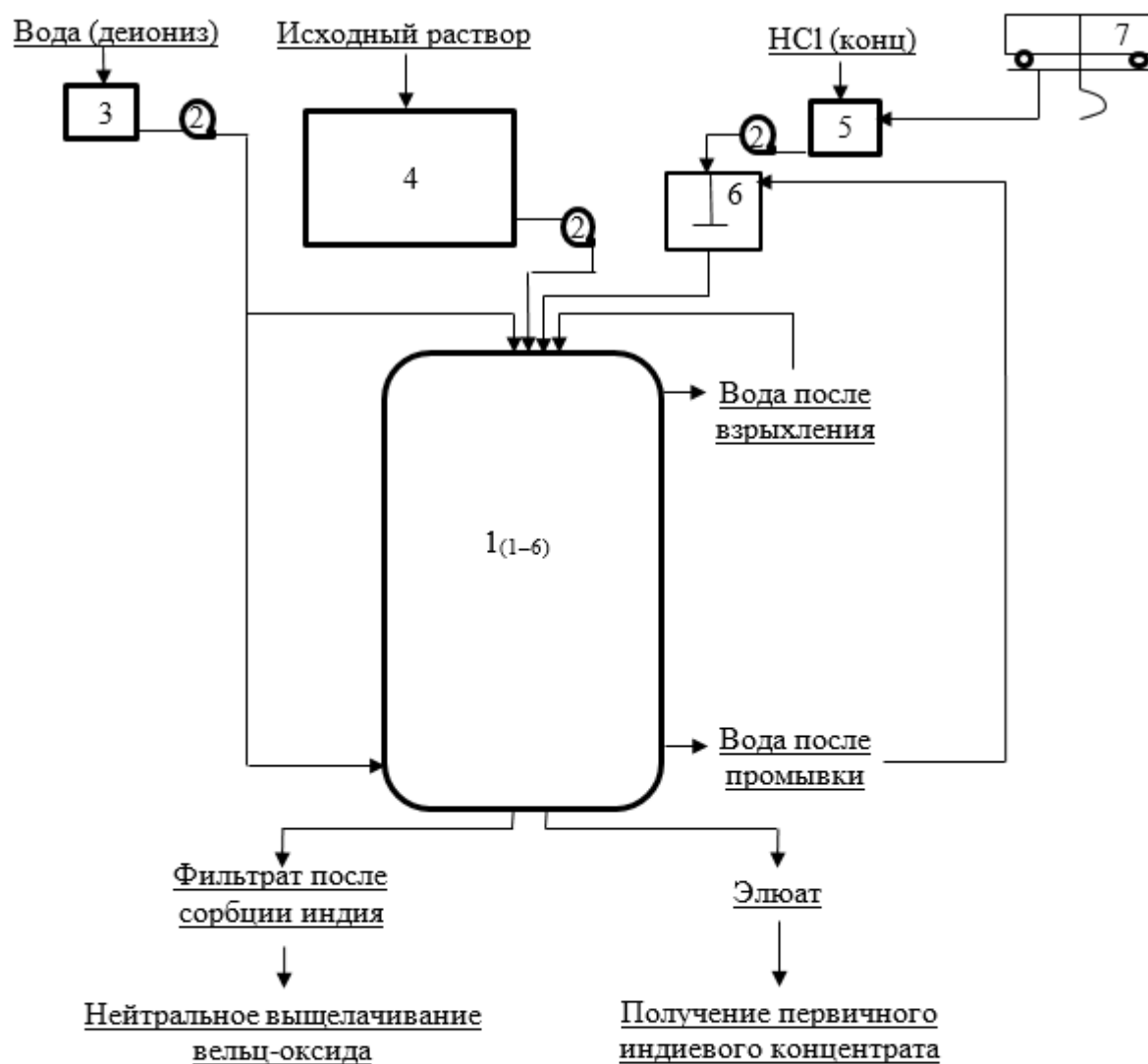


Рис. 2. Схема цепи аппаратов технологии извлечения индия из растворов цинкового производства

1 – сорбционные колонки (№№ 1–6); 2 – насосы; 3 – емкость для деионизированной воды; 4 – емкость для исходного раствора; 5 – емкость привозная с соляной кислотой концентрированной; 6 – реактор для приготовления раствора элюата; 7 – кран-балка